

Année 1967

N° d'Ordre : 419

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE de DOCTEUR-ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Maurice VERGNAUD

Licencié-ès-Sciences Physiques

Diplômé d'Etudes Supérieures ès-Sciences Physiques

Docteur-Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Etude critique de certaines phases stationnaires

Etude de la propagation du gaz vecteur

et Conséquences

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 13 Janvier 1967 devant la Commission d'examen :

M. M. PRETTE : Président

MM. P. CHOVIN

R. DEGAIN

J. E. GERMAIN

J. C. MERLIN : Membres du Jury.

Année 1967

N° d' Ordre :

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE de DOCTEUR-ès-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Maurice VERGNAUD

Licencié-ès-Sciences Physiques

Diplômé d'Etudes Supérieures ès-Sciences Physiques

Docteur-Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Etude critique de certaines phases stationnaires

Etude de la propagation du gaz vecteur
et Conséquences

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 13 Janvier 1967 devant la Commission d'examen :

M. M. PRETTRE : Président

MM. P. CHOVIN

R. DEGAIN

J. E. GERMAIN

J. C. MERLIN : Membres du Jury.

THESE

par M. J. J. VAN DER WOUDE

Docteur en Philosophie

présentée à la Faculté des Lettres de l'Université de Leyde

pour l'obtention du grade de Docteur

en Philosophie

le 14 Mars 1914

à Leyde

Le Directeur de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE

CHANCELLIER DE LA FACULTÉ

Le Secrétaire de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE

Le 14 Mars 1914

à Leyde

Le Directeur de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE

CHANCELLIER DE LA FACULTÉ

Le Secrétaire de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE

Le 14 Mars 1914

à Leyde

Le Directeur de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE

CHANCELLIER DE LA FACULTÉ

Le Secrétaire de la Faculté des Lettres

M. J. J. VAN DER WOUDE



CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Etude critique de certaines phases stationnaires
Etude de la propagation du gaz vecteur
et Conséquences

TOME I

(texte)

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON

PRETTE

COURTY

KUHNER

MALECOT

PARIS

AUMERAS

COLONGE

JANIN

FLANDRIN

BERNARD

NIGON

GAUTHIER Henri

WAUTIER

CHOPIN

CUEILLERON

BRACONNIER

EYRAUD Charles

Minéralogie

Chimie industrielle

Chimie-Physique

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie minérale

Chimie générale II

Chimie organique

Physique générale

Géologie appliquée

Physique industrielle

Zoologie expérimentale

Géologie générale

Zoologie

Chimie biologique

Chimie

Calcul différentiel et intégral

Chimie-physique appliquée

MM. SARAZIN
 BOIDIN
 PERES
 MESNARD
 GRANDMONTAGNE
 BOUTILLIER
 LAFOUCRIERE
 DREUX
 TEICHER
 PAVANS de CECCATTY
 MERLIN
 DUFAY Maurice
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY

 DEPRAZ
 GAUTHIER Jean
 GAUME
 UZAN
 LEGAY
 LAFORGUE
 GERMAIN

Physique nucléaire
 Microbiologie et Mycologie
 Physiologie
 Electronique
 Physique
 Minéralogie
 Physique nucléaire théorique
 Chimie organique
 Chimie industrielle
 Zoologie
 Chimie analytique
 Physique de l'atmosphère
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes mathématiques de la
 physique
 Physique nucléaire
 Chimie
 Physique expérimentale
 Physique
 Biologie animale
 Physique
 Chimie

Professeurs sans chaire

MM. FERON
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 Mle MAITROT
 GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON
 DESCOTES

Mathématiques
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologie
 Chimie organique

MM. ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOINE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
MM. AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C.P.E.M.

Maîtres de Conférences adjoint

M. PIERON	Chimie
-----------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

à Monsieur le Professeur M. Prettre
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse
Membre correspondant de l'Institut,
en témoignage de ma profonde gratitude et de ma vive admiration.

à Monsieur P. Chovin
Professeur à l'Ecole Supérieure de l'Aéronautique
Directeur du Laboratoire Municipal de Paris,
avec mes remerciements chaleureux pour les fructueuses discussions que
nous avons eues et pour les conseils éclairés que vous m'avez prodigués.

à Monsieur Degain
Président-Directeur-Général Adjoint de la Société Progil,
avec mes vifs remerciements pour l'appui et les encouragements que vous
m'avez apportés.

à Monsieur le Professeur J. E. Germain
Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lyon
avec mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être membre du
Jury de Thèse.

à Monsieur le Professeur J. C. Merlin
Professeur de Chimie Analytique
avec ma profonde reconnaissance pour le rôle ingrat et délicat de Rapporteur
que vous avez si volontiers et si gentiment accepté.

Nous profitons de cette occasion pour remercier la Direction Générale de la Société Progil pour l'appui matériel qu'elle nous a fourni dans le Centre de Recherches. Nous sommes heureux de dire que nous avons vivement apprécié les encouragements prodigués par la Direction Générale et par la Direction du Centre de Recherches, avec MM. Dégeorges, Fillet, Jaymond et Normand.

A ma mère,

à qui je dois tant

A mon épouse,

A mon frère et à ma soeur,

A mes deux filles Véronique et Christel.

INTRODUCTION

=====

La séparation de pigments colorés réalisée par Tswett en 1906 sur une colonne de carbonate de calcium se traduisait par une variation de la coloration, et le terme de chromatographie donné à cette technique d'analyse paraissait justifié. Cet emploi abusif lorsque les phases ne sont pas colorées peut trouver son explication dans le développement particulièrement rapide de la chromatographie en phase gazeuse et de la chromatographie en phase liquide.

Un des buts essentiels de la chromatographie en phase gazeuse est de permettre l'analyse quantitative des constituants d'un mélange, et le problème qui se pose souvent consiste à pouvoir éluer au cours d'une même opération, des produits dont les points d'ébullition sont très différents, sans utiliser de distillation intermédiaire. On conçoit en effet les nombreux avantages obtenus avec l'emploi d'une telle méthode, à savoir le gain de temps, grâce à la rapidité de l'analyse, la commodité de l'appareillage et la précision de la mesure égale à celle de la chromatographie. Or, ce problème est déjà difficile à résoudre dans le cas de la chromatographie à basse ou moyenne température, mais il se complique encore un peu plus dans le cas de la chromatographie à haute température lorsque la colonne atteint 300°C.

Ainsi, après avoir analysé les différentes solutions classiques, nous nous sommes efforcés au cours de ce travail, de découvrir et d'étudier des solutions nouvelles comme la chromatographie avec changement de débit (Gas Flow Variation) et la chromatographie avec inversion du sens des gaz (Backflushing).

La première partie est consacrée au rappel de toutes les méthodes classiques, notamment celles qui permettent d'analyser les constituants à point d'ébullition élevé d'un mélange, et nous avons étudié tout particulièrement celles dont les possibilités nous paraissent encore insoupçonnées.

Ainsi, parmi les méthodes nécessitant une pression partielle de soluté importante, nous verrons successivement :

- les appareils fonctionnant à température constante et élevée,
- les techniques de la programmation de température,
- et enfin, une brève étude de la résistance thermique des phases stationnaires.

Puis seront décrites les méthodes appropriées aux très faibles quantités d'échantillons, avec l'utilisation des colonnes de Golay et des microbilles de verre, et dans ce dernier cas, nous donnerons l'exemple

de l'analyse des terphényles avec une phase stationnaire polaire. Nous analyserons les différents avantages et les inconvénients de toutes ces méthodes ainsi que les problèmes posés par le choix de la phase stationnaire adéquate, et nous préciserons la limite de leurs possibilités dans les domaines de l'analyse quantitative et de l'analyse qualitative.

Dans la deuxième partie, nous nous proposons d'étudier la propagation du gaz vecteur dans la colonne et nous définissons le long de celle-ci la valeur de la pression et la variation de la vitesse linéaire du gaz. Après avoir rappelé les théories classiques qui permettent de calculer le nombre de plateaux théoriques d'une colonne et la hauteur équivalente du plateau théorique (HEPT), nous utiliserons ces deux caractéristiques pour rechercher les conditions opératoires optimales nécessaires à une bonne séparation. Ainsi, nous déterminerons l'influence des paramètres importants que sont la quantité injectée de produit analysé et la concentration de l'absorbant dans la phase stationnaire, la vitesse linéaire et la pression du gaz vecteur, et la dimension des grains du support vis-à-vis de l'efficacité de la colonne et de la valeur du volume de rétention, dans le cas de différents alcanes normaux.

Dans la troisième partie sont exposées les deux méthodes de chromatographie avec changement de débit (Gas Flow Variation) et avec retour inverse des gaz (Backflushing). Les résultats de l'étude générale présentés dans la partie précédente, précisant le rôle important joué par le débit du gaz vecteur sur l'élution d'un produit, nous ont incités à provoquer une variation du débit. Nous avons ainsi été amenés à découvrir la chromatographie avec changement de débit, ce changement ayant lieu de façon discontinue et rapide au cours de l'élution. Puis, dans un

prolongement de l'axe de cette recherche, nous avons élaboré la chromatographie avec retour inverse des gaz (Backflushing), cette méthode pouvant d'ailleurs être considérée comme une variante intéressante de la méthode précédente. Les théories des deux modes de chromatographie sont décrites et vérifiées d'une part dans le cas général correspondant à une valeur quelconque de la pression d'entrée du gaz et d'autre part, dans le cas particulièrement simple lorsque cette pression d'entrée est très faible. Des exemples de chromatographie ont été choisis en utilisant des phases stationnaires diverses, non polaires avec des graisses de silicones ou polaires avec de la bentone, et en éluant différents mélanges de constituants. Ces mélanges peuvent être classés dans deux groupes selon le point d'ébullition de leurs constituants :

- point d'ébullition de valeur moyenne avec les xylènes,
- point d'ébullition très élevé avec les alcanes et les polyphényles.

Dans chacun des cas, nous vérifierons que les deux méthodes permettent de réaliser un gain de temps fort appréciable tout en conduisant à des résultats quantitatifs précis.

PREMIERE PARTIE

CHROMATOGRAPHIE CLASSIQUE ET
PROBLEMES DU CHOIX DES SOLVANTS

Depuis l'introduction de la chromatographie en phase gazeuse, le nombre des substances employées comme solvant a constamment augmenté, comme le montre le nombre important de publications consacrées à ce sujet, et certainement dans bien des cas l'on peut dire que la multiplicité des colonnes n'était pas tout à fait nécessaire. Ce fait présente l'inconvénient grave de rendre particulièrement difficile une comparaison entre les possibilités des différents liquides stationnaires pour la résolution d'une séparation déterminée (1). Ainsi, malgré les efforts entrepris dès le Premier Symposium International sur la chromatographie en phase gazeuse, tenu à Londres en 1956, la standardisation des liquides stationnaires n'est pas encore réalisée, surtout dans le domaine des hautes températures.

Dans cette Première Partie, ayant choisi la température de chromatographie comme critère de classification des liquides stationnaires, le premier chapitre est consacré aux séparations réalisées à haute température et le deuxième aux séparations à basse et à moyenne températures. Les phases stationnaires décrites dans le premier chapitre sont relativement peu nombreuses et le problème de la résistance thermique est primordial. Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié deux phases stationnaires : d'une part, la Bentone dont l'utilisation est déjà quelque peu connue mais dont les applications paraissent encore prometteuses ; d'autre part, les mélanges de certains hydrocarbures aromatiques qui nous ont permis de réaliser la séparation de gaz corrosifs. Chaque solvant nécessite des conditions d'utilisation déterminées, aussi les avons nous décrites dans chacun des cas choisis.

I - CHROMATOGRAPHIE CLASSIQUE A HAUTE TEMPERATURE

=====

Nous présentons dans ce chapitre les réalisations intéressantes dans le domaine de la chromatographie classique à haute température. Ainsi, nous décrivons tout d'abord, les chromatographes travaillant de façon isotherme, ou équipés d'un ensemble permettant la programmation de température. Puis, nous abordons le problème important et délicat du choix des phases stationnaires douées d'une résistance thermique convenable. Et enfin, après avoir noté brièvement un certain nombre d'exemples choisis dans la bibliographie, nous présentons l'exemple de l'analyse des isomères des terphényles.

I-1 CHROMATOGRAPHES A HAUTE TEMPERATURE

I-1-A Chromatographes travaillant de façon isotherme

Les types de chromatographes prévus pour le travail à haute température sont déjà assez nombreux, car les problèmes posés par le chauffage sont relativement simples à résoudre. L'apport de calories est réalisé en général à l'aide d'une résistance traversée par un courant électrique et la température à l'intérieur du four est homogénéisée par un ventilateur. Un perfectionnement est apporté (2) avec une circulation forcée de fluide chaud. Certains appareils (Microtek Instrument Corp. G.C. 1500) possèdent un système transistorisé de contrôle de la température (3). Les fours commercialisés peuvent souvent atteindre de hautes températures avec une grande vitesse ; et ainsi l'on peut dire que

.....

la technologie propre à leur construction n'apporte pas de limitation pour l'obtention des températures élevées.

Pour améliorer la sensibilité, des recherches particulièrement poussées ont été entreprises dans le domaine de la détection et différents détecteurs de principe fort divers ont été mis au point. Ainsi, avant l'année 1962, les appareils étaient équipés d'un système de détection basé sur le principe de la conductivité thermique des gaz (4) (5) (6) (7), et la température pouvait dépasser 400°C. Puis rapidement l'utilisation des systèmes de détection à ionisation flamme (8) (9) (10), à ionisation Argon ou à capture d'électrons (11) s'est largement répandue, rendant possible des chromatographies à des températures voisines de 1.000°C (12).

1-1-B Chromatographes avec température programmée

L'analyse sur un seul chromatogramme d'un mélange dont les constituants présentent des points d'ébullition très différents est souvent impossible à l'aide de la chromatographie isotherme.

L'utilisation de la programmation de température a élargi considérablement le domaine des possibilités de la chromatographie. Le principe de cette technique est très simple, puisqu'il consiste à éluer les produits très volatils à une température suffisamment basse pour que leur séparation soit maximale, et les produits à point d'ébullition élevé à une température assez haute pour que le volume de rétention ne soit pas trop important. De très nombreux travaux ont été réalisés avec l'aide de cette technique, et nous citons seulement ici deux études bibliographiques (13) (14). Mais il apparaissait un inconvénient majeur au fur et à mesure

que la température s'élevait : la distillation de la phase stationnaire avait pour effet d'incurver fortement la ligne de base. L'emploi dans le même appareil de deux colonnes montées en parallèle, dont l'une servait de référence, a permis de réduire considérablement ce déplacement (15). Les études théoriques de la chromatographie avec programmation de température ont été entreprises par plusieurs auteurs, afin de déterminer le rôle des différents paramètres. Ainsi, la valeur du volume de rétention de différents constituants a été reliée à la température et à la vitesse de l'élévation de la température (16). D'autre part, la variation du volume de rétention a été précisée en fonction de la polarité de la colonne et du nombre d'atomes de carbone des constituants élués (17). Les résultats de ces études, réalisées dans le cas de la chromatographie analytique, ont pu être comparés aux résultats obtenus en chromatographie préparative (18).

Il est un reproche que l'on peut faire à l'emploi de la programmation de température en chromatographie, à savoir qu'il est fort difficile d'entreprendre une étude dans le domaine de l'analyse qualitative à l'aide des lois de variation du volume de rétention en fonction de la température d'élution ou les propriétés physiques et chimiques des constituants élués. Mais des études récentes, comme celle qui introduit l'utilisation des indices de rétention (19), se proposent de fournir à cette méthode tous les atouts de la chromatographie isotherme.

Enfin, si la technique de la programmation de température se révèle très intéressante pour la réalisation de l'élution des composés, elle présente de nombreux inconvénients lorsqu'elle est utilisée pour l'analyse quantitative.

Ainsi, la variation de la température est un phénomène lent et continu et provoque la variation simultanée du facteur de réponse des détecteurs construits selon le principe de la conductivité thermique, et du débit de gaz vecteur qui tend à baisser à cause de l'augmentation de la viscosité. On comprend donc que cette opération nécessite une reproductibilité absolue de toutes les conditions opératoires.

Et enfin, à ces problèmes qui ont trouvé parfois une solution convenable, viennent s'ajouter des inconvénients majeurs et fort graves et que l'on ne saurait résoudre puisqu'ils sont relatifs à la propriété physique du paramètre qu'est la stabilité thermique. En effet, on doit constater que les élévations répétées de la température présentent un danger pour la durée de vie de la phase stationnaire, car elles provoquent des transformations du solvant pouvant être dues soit à une polymérisation, soit à une décomposition, soit à une modification de sa répartition sur le support, ou enfin à une évaporation. De plus, si l'on considère le constituant élué, on conçoit qu'il sera impossible d'analyser un produit doué à la fois d'un point d'ébullition élevé et d'une stabilité thermique faible.

I-1-C Description du chromatographe isotherme utilisé

Lorsque en 1960 débutèrent nos études dans le domaine de la chromatographie à haute température, il n'existait pas d'appareils commercialisés pouvant satisfaire nos besoins. Nous avons donc dû fabriquer entièrement l'appareil que nous avons utilisé d'ailleurs ensuite lors de la mise au point de la chromatographie avec changement de débit (20). Cet appareil est composé de trois parties principales : le four, la colonne et le détecteur.

I-1-C-1 Description du four (figure 1)

Le four est constitué par deux cylindres concentriques en aluminium de hauteur égale à 110 cm et dont les diamètres sont respectivement égaux à 10 cm et 35 cm. L'enveloppe interne est entourée par une résistance (cordon Plancher de 3 mètres de longueur) alimentée en courant électrique et pouvant fournir une puissance de 1 kW. L'isolement est assuré au moyen d'une feuille d'amiante convenablement déshydratée. Le volume annulaire compris entre les deux cylindres est rempli de vermiculite, afin d'assurer un isolement thermique suffisant. La partie inférieure est constituée par un socle hermétique et la partie supérieure est fermée par un couvercle muni de deux petites ouvertures, l'une traversée par les tubes d'écoulement des gaz, et l'autre permettant de transpercer la capsule de caoutchouc de l'injecteur avec l'aiguille de la seringue. L'enroulement des spires chauffantes a été réalisé de telle sorte que la température soit sensiblement constante le long du four. La puissance électrique est réglée avec l'aide d'un alternostat et la température désirée est obtenue lorsque l'équilibre thermique est établi.

I-1-C-2 Description de la colonne (figure 2)

La colonne, longue de 3,50 mètres, est enroulée comme une hélice et elle est suspendue à l'intérieur du four. Elle est construite avec des tubes de pyrex de diamètre intérieur de 6 mm et de diamètre extérieur 8 mm. La phase stationnaire qu'elle contient est constituée par du chromosorb P 30-60 mesh (Johns-Manville) enrobé de 20% en poids de graisse de silicone pour vide (Société Industrielle des Silicones, sous licence Dow-Corning Corporation). Pour la préparer on a

imprégné le support avec une solution benzénique de la graisse et l'on a ensuite éliminé le solvant dans un évaporateur tournant. Cette concentration de 20% correspond à un compromis entre le désir d'éluer à la température la moins élevée, et le souci d'obtenir pour la colonne une durée de vie de plusieurs jours.

I-1-C-3 Description des détecteurs (figure 3)

La détection est basée selon le principe de la conductivité thermique, avec deux catharomètres (Diffusion des Appareils de Mesure : D.A.M.) montés dans un pont de Wheatstone (1). Ils sont constitués par un fil de tungstène de diamètre égal à 10 microns et long d'environ 12 cm, tendu selon l'axe d'un tube de pyrex de 6 mm de diamètre intérieur. La résistance de chaque filament est voisine de 60 ohms et il peut être réchauffé par un courant de 150 mA. Ces catharomètres sont isolés thermiquement dans une enveloppe de laine de verre, mais ils présentent malgré tout l'inconvénient d'être sensibles à une variation du débit du gaz vecteur.

I-2 PROBLEMES DU CHOIX DES PHASES STATIONNAIRES

Comme le constatait déjà Keulemans (1) en 1959, le problème du choix d'une phase stationnaire permettant une séparation en chromatographie à haute température, est particulièrement délicat. Ces difficultés proviennent des deux conditions impératives imposées à cette phase qui sont une bonne résistance thermique et un coefficient d'absorption suffisant vis-à-vis des solutés.

1-2-A Résistance thermique des phases stationnaires

Les difficultés technologiques que pose la construction d'un chromatographe à haute température sont pour la plupart résolues, et l'on peut répéter comme Martin (21) et Anon (22) que l'obtention des hautes températures est limitée seulement par la résistance thermique insuffisante des phases stationnaires. En effet, s'il existe des solides stables qui permettent la chromatographie d'adsorption, il n'est pas de liquides qui déposés sur un support puissent supporter un traitement prolongé vers 330°C. D'ailleurs, même à 300°C, l'on doit constater que la durée de vie d'une phase stationnaire n'est en général pas longue.

1-2-A-1 Phases stationnaires solides

Parmi les phases stationnaires solides, l'alumine est incontestablement la plus utilisée, notamment pour réaliser la séparation des terphényles (23) (24) ou des alcanes à point d'ébullition élevé (25). Nous avons pensé en 1961 à proposer des produits de la famille des phtalocyanines dont le point de fusion est supérieur à 320°C. Leur formule brute est :



dans laquelle Me représente le cuivre, le fer ou le platine. Ces composés sont solubles dans les solvants à haut point d'ébullition, et la phtalocyanine ferrique est très soluble dans l'aniline bouillante. Nous avons essayé cette dernière variété que l'on trouve dans le commerce sous le nom de Bleu

Monastral et de Bleu Héliogène (Imperial Chemical Industries). L'étude de la résistance thermique à la balance de Mac Bain et à la balance Ugine-Eyraud du type P 60, réalisée sous une pression de 0,2 mm de mercure, a permis de constater que la perte de poids n'atteint que quelques pour-cents à 400°C.

1-2-A-2 Phases stationnaires liquides

Les phases stationnaires liquides utilisées en chromatographie haute température sont habituellement choisies parmi les élastomères de silicones, et aussi quelquefois parmi les produits minéraux.

Les phases minérales préconisées sont constituées par des mélanges eutectiques que l'on fait travailler à une température un peu supérieure à leur température de fusion. On remarque notamment l'emploi de l'eutectique correspondant aux nitrates de lithium, de sodium et de potassium (26), et du mélange des chlorures de lithium, de césium et de calcium (27). On rencontre aussi assez souvent le chlorure de lithium à 20% qui serait stable à 500°C (28), le nitrate d'argent et le nitrate de potassium (26).

Les composés organiques stables à haute température sont peu nombreux et même des paraffines comme les graisses Apiezon (Associated Electrical Industries Ltd) ne permettent pas d'atteindre 300°C. Ainsi, à part les dérivés du borazole proposés par certains auteurs (29), les produits les plus utilisés demeurent incontestablement les dérivés siliconés.

L'élastomère dénommé "Silicone Rubber SE 52" (Dow Corning) est commercialisé sous forme de dissolution dans un solvant polaire.

On constate sur la courbe représentant la variation du poids en fonction de la température (figure 4) (courbe 2), que le solvant dont le pourcentage est de l'ordre de 55%, est éliminé complètement à la température de 100°C. D'autre part, en considérant uniquement le dérivé siliconé dans la solution, on peut conclure que sa volatilité est sensiblement identique à celle de l'élastomère E 301 (Imperial Chemical Industries) (figure 4) (courbe 1). L'élastomère de silicone SE 30 (Wilkins Instrument and Research Inc.) possède une résistance thermique un peu supérieure à celle de l'élastomère E 301 (figure 4) (courbe 3). La différence paraît plus sensible à la température de 400°C pour laquelle les pertes relatives de poids de l'élastomère E 301 et SE 30 sont respectivement égales à 35 et 20%. Nous décrivons parmi les phases liquides la bentone 34 (Carbonisation et Charbons Actifs), nom commercial de la diméthyl-octodécylammonium bentonite, qui se présente sous la forme d'une poudre très fine de dimension inférieure au micron, car elle est utilisée sous forme de graisse avec les élastomères de silicones. La résistance thermique de ce solide paraît convenable lorsque la température est inférieure à 300°C (figure 4) (courbe 4).

1-2-B Efficacité de la séparation des phases stationnaires

Une bonne résistance thermique ne saurait être le seul critère pour qu'un constituant solide ou liquide constitue une phase stationnaire convenable. Il faut en effet de plus qu'il possède un coefficient

d'absorption assez important vis-à-vis des produits élués. Le test le plus commode pour préciser ses possibilités, consiste à réaliser une phase stationnaire avec le constituant, et à l'essayer pour une séparation déterminée.

I-2-B-1 Phases stationnaires solides

Les adsorbants permettent rarement une séparation convenable, et pour l'analyse qualitative des terphényles, l'alumine (23) (24) (25) et la phtalocyanine ne fournissent que des résultats fort médiocres.

I-2-B-2 Phases stationnaires liquides minérales

Comme les adsorbants, les produits de la chimie minérale, à l'état pur ou mélangés selon les proportions correspondant à un eutectique, ne constituent pas souvent des phases stationnaires convenables (26) (27) (28) (30) (31).

I-2-B-3 Phases stationnaires liquides organiques

Les mélanges de paraffines, comme l'Apiezon, sont souvent utilisés (1) avec succès et même parfois à des températures voisines de 300°C (32) (33), car elles permettent grâce à leur absence de polarité des séparations intéressantes (34) (35). Après avoir essayé les différentes variétés de graisses Apiezon (Apiezon H, J, L, M, N), nous pensons comme Keulemans (1) que la température maximale d'utilisation doit plutôt être voisine de 280°C.

Les produits organiques à base de silicones, à l'état de graisses ou d'élastomères, permettent des analyses chromatographiques particulièrement intéressantes. Ainsi, la graisse aux silicones à haut vide (Dow Corning Corp.) constitue un solvant de choix (20), bien que nous ne soyons pas aussi optimistes que Cason et Miller (36) lorsqu'ils affirment l'avoir utilisée durant 50 heures à 335°C. Nous sommes pareillement fort perplexes devant les résultats obtenus (37) et surtout par ceux de Felon (38) qui chromatographia avec une graisse identique pendant 3 heures à 400°C avec il est vrai, un débit très faible du gaz vecteur égal à 25 cm³ par minute. Certains auteurs, en outre, admettent que comme les élastomères siliconés, la graisse peut être rendue plus stable par un préconditionnement à une température appropriée (39) (40), mais nous n'avons jamais pu déceler cette amélioration.

Les huiles de silicones (MS 550), malgré leur faible résistance thermique qui limite l'emploi à 280°C, peuvent offrir de l'intérêt grâce aux belles séparations qu'elles permettent (41). La "silicone Gum Rubber SE-30" (Wilkins Instrument), une variété méthylée des élastomères de silicones, est assez souvent utilisée (42) (43). Nous avons constaté cependant que l'on obtient avec elle une efficacité de séparation moins grande qu'avec la graisse aux silicones. La silicone Gum Rubber SE-52 (Wilkins) possède des groupements phényle et méthyle qui lui confèrent une spécificité certaine dans la chromatographie des terphényles.

Les qualités adsorbantes de la Bentone 34 sont remarquées et lorsque l'on veut séparer des isomères de position comme les xylènes, il suffit de mélanger une faible quantité de ce produit dans la

phase stationnaire liquide. De même, pour donner à la phase stationnaire une certaine polarité, il est possible d'effectuer un mélange d'absorbants comme l'a fait Dupire (44) avec le Reoplex 400 (Adipate de Polypropylène Glycol) et la graisse de silicones, mais nous sommes inquiets au sujet de la bonne résistance thermique de la phase stationnaire ainsi constituée.

1-3 Applications de la chromatographie à haute température

Les applications de la chromatographie à haute température dans le domaine de l'analyse qualitative et de l'analyse quantitative sont déjà fort nombreuses. Avant de décrire nos travaux dont l'essentiel a été publié en 1962 (20), nous analysons assez brièvement les publications traitant les généralités pour laisser une part plus importante à la bibliographie des polyphényles.

1-3-A Utilisation de la programmation de température

L'emploi de la programmation de température est aujourd'hui très répandu en chromatographie haute température, car elle agrandit considérablement la plage d'élution des constituants de points d'ébullition différents. Parmi les nombreuses études qui ont permis d'élaborer les théories et de décrire les lois qui régissent les phénomènes, nous citons 3 publications (13) (14) (18) qui peuvent constituer une tentative de récapitulation des nombreux travaux antérieurs.

Les polyphényles, qui sont doués d'une stabilité thermique remarquable et d'une résistance aux rayonnements intéressante, ont

été proposés comme fluide caloporteur dans les boucles de refroidissement des piles atomiques. Les mélanges des isomères des terphényles utilisés correspondent souvent à un eutectique, et les problèmes analytiques qu'ils posent sont résolus par la chromatographie qui se révèle une méthode attrayante.

Ainsi, Moffat et Salomon (28) utilisèrent une phase stationnaire constituée par du chlorure de lithium (20 %) déposé sur un support de brique qui permet de travailler avec une température programmée jusqu'à 500°C. Sur le chromatogramme, à la suite des terphényles, apparaissent quelques pics correspondant à certains quaterphényles, quinquaphényles, hexaphényles et même peut-être à des heptaphényles. On doit constater cependant que la qualité de la séparation laisse à désirer et qu'elle n'est pas suffisante pour réaliser une analyse qualitative, ni a priori, une analyse quantitative des produits élués.

Emery et Koerner (15) réalisèrent une analyse qualitative des polyphényles correcte pour le diphenyle et les isomères des terphényles seulement, car les quaterphényles ne sont pas séparés, comme il est possible de le constater sur leur chromatogramme que nous avons reproduit (figure 5). Les deux colonnes, dont l'une servait de référence, étaient longues de 1 mètre et étaient remplies de chromosorb W (60-80 mesh) imprégné de 25% d'Apiezon L. Le débit de l'hélium choisi comme gaz vecteur était différent sur chacune des deux, puisqu'il était égal à 82 cm³ par minute dans la colonne analytique et à 65 cm³ par minute dans la colonne de référence. Les difficultés rencontrées par les auteurs sont les difficultés générales inhérentes à la chromatographie à haute température et à l'utilisation de la programmation de température, que nous avons décrites auparavant (Première Partie I-1-B).

I-3-B Utilisation de la chromatographie isotherme à haute température

La chromatographie isotherme fut développée antérieurement à la chromatographie avec programmation de température, et malgré les progrès réalisés par les utilisateurs de cette dernière méthode, la chromatographie isotherme est encore très utilisée pour obtenir l'élution à haute température des constituants à point d'ébullition élevé présents dans les pétroles et les goudrons. Les points délicats (système de détection et résistance thermique des phases stationnaires) ont été étudiés précédemment (chapitres I-1-A et I-2-B).

Pour découvrir de nouvelles phases stationnaires susceptibles de permettre des séparations intéressantes, de nombreux solvants ont été étudiés par plusieurs auteurs (58-3)(chapitre I-2-A). Abandonnant les liquides stationnaires classiques comme les graisses aux silicones, des essais ont été réalisés avec des solvants nouveaux, comme la Versamide 900, la résine d'acétate de polyvinyle et des gommes de silicone vulcanisées (61-8).

La fabrication des corps gras s'est traduite par un intérêt grandissant pour l'analyse des acides organiques contenant un nombre d'atomes de carbone élevé, et des esters correspondants. Les premières méthodes chromatographiques permettaient de résoudre les problèmes analytiques en travaillant à une température voisine de 300°C (56-2). Pour permettre de travailler à une température plus basse (240°C), des auteurs ont utilisé une phase stationnaire contenant un pourcentage plus faible, de l'ordre de 5%, de gommes de silicones (60-6). Par ailleurs, les esters méthyliques de

nombreux acides gras purent être séparés à 300°C à l'aide de plusieurs liquides stationnaires choisis parmi les graisses Apiezon et les graisses de silicones (57-3). D'autre part, les mélanges de paraffines à point d'ébullition élevé et d'esters méthyliques d'acides gras, furent chromatographiés (61-9).

Pour les cires, constituées par des mélanges de paraffines, les problèmes de la séparation et de l'identification des composés furent résolus à l'aide de la chromatographie couplée avec la spectrographie de masse (61-10). L'élution de paraffines normales dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 20 et 32 a pu être ainsi réalisée à 300°C avec deux liquides stationnaires, l'une constituée par de la cire de paraffine et l'autre par un goudron d'asphalte. D'autre part, des composés aromatiques de point d'ébullition supérieur à 350°C furent chromatographiés en choisissant comme solvant la graisse Apiezon L et notamment le Reoplex 400, nom commercial de l'adipate de propylène glycol (Aerograph) qui s'est révélé très sélectif (61-11). Parmi les nombreux travaux que nous avons recueillis dans la littérature, il nous paraît bon de citer la séparation d'hydrocarbures aromatiques (58-4) et d'hydrocarbures naphténiques avec des liquides stationnaires comme la graisse Apiezon L, le tétrabenzate de pentaérythritol et le tétranaphtélate de pentaérythritol (65-4).

La chromatographie isotherme à haute température trouve une application particulièrement intéressante dans l'analyse des produits à point d'ébullition élevé contenus dans les goudrons. Certains goudrons provenant de la distillation des charbons ont ainsi pu être chromatographiés à des températures comprises entre 200 et 330°C avec une colonne remplie de cérite imprégnée d'huile de silicone MS 550 (Dow Corning) (61-7), ou à

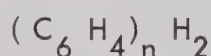
plus haute température, vers 400°C, avec une phase stationnaire constituée par le mélange de Reoplex et de graisse de silicone (59-6). Dans ce dernier cas, la durée de vie de la colonne est faible. Pour résoudre les problèmes d'analyse qualitative, les thermogrammes correspondant à des goudrons ont été comparés à ceux qui ont pu être obtenus en chromatographiant dans les mêmes conditions des mélanges artificiels de constituants connus (61-12). De même, il a été possible d'analyser des composés acides de la famille des pyridines issus d'un goudron particulier en opérant à 500°C (60-7). Enfin, d'autres auteurs ont réussi à séparer à une température atteignant 430°C pendant un court instant, des composés polyphénoliques contenant 5 ou 6 noyaux aromatiques provenant de goudrons (59-7).

Avec les projets de réacteurs nucléaires utilisant les terphényles comme fluide caloporteur, les goudrons de polyphényles formés dans le réacteur ou lors de la polymérisation du benzène pour fabriquer le diphenyle et les terphényles, sont devenus des produits intéressants qui ont nécessité des analyses chromatographiques. Les premiers analystes utilisèrent comme phase stationnaire les goudrons des polyphényles eux-mêmes, mais les résultats se révélèrent peu encourageants (59-8). Poursuivant dans la voie des liquides stationnaires organiques, des auteurs s'efforcèrent de travailler à une température peu supérieure à 300°C avec les graisses aux silicones (62-7) et l'Apiezon L (65-2) qui se révéla excellente pour la séparation des isomères méta et para des terphényles. Découragés par la faible résistance thermique de ces dernières phases, de nombreux auteurs se résolurent à employer des phases stationnaires minérales (64-2) (64-3) (61-6), malgré la médiocre efficacité de séparation qu'elles permettent.

I-3-C Analyse des polyphényles à l'aide de la chromatographie isotherme

I-3-C-1 Description des polyphényles

Les polyphényles appartiennent à la famille des hydrocarbures aromatiques et leurs molécules sont constituées par des noyaux benzéniques liés deux à deux par une seule liaison simple entre 2 atomes de carbone. Ils peuvent être représentés par la formule brute :



et selon les valeurs successives de n choisies de 1 à 5, les hydrocarbures ont pour nom : benzène, biphenyle, triphenyle, quaterphenyle et quinquaphényle. Après le biphenyle, lorsque n est supérieur à 2, apparaissent des isomères de position, au nombre de 3 pour les triphényles, ortho, méta et para et au nombre de 6 pour les quaterphényles (figure VI). Ces hydrocarbures, doués d'une résistance thermique particulièrement grande, ont un point d'ébullition qui croît régulièrement avec le nombre n et qui diffère d'une façon assez notable selon les isomères. Nous avons joint aux polyphényles linéaires réunis dans le tableau 1, le triphénylène et le 1-2-4-triphenylbenzène qui proviennent le premier de la déshydrogénation cyclisante et le second de l'isomérisation des quaterphényles, et que nous rencontrons de façon habituelle avec eux dans les mélanges provenant de la distillation (62-7).

TABLEAU 1

<u>Températures d'ébullition des polyphényles</u> (exprimées en degrés Celcius, à la pression normale)		
1	Benzène	
2	Biphényle	
3	Ortho-triphényle	334°C
4	Méta-triphényle	375°C
5	Para-triphényle	385°C
6	Triphénylène	430°C
7	Ortho-méta-quaterphényle	440°C
8	1-2-4-triphénylbenzène	450°C
9	Méta-méta-quaterphényle	480°C
10	Méta-para-quaterphényle	490°C
11	Para-para-quaterphényle	500°C

I-3-C-2 Conditions opératoires de la chromatographie

Le four utilisé pour que la colonne soit isotherme a été décrit dans le paragraphe I-1-C. Le réservoir situé à l'entrée de la colonne et que nous appelons injecteur est porté à une température un peu supérieure à celle du four à l'aide d'une résistance alimentée avec un courant électrique dont la puissance atteint une trentaine de watts. Ce chauffage

supplémentaire permet une évaporation rapide ("flash") du solvant et des constituants du mélange injectés. La capsule de caoutchouc qui permet l'injection avec une aiguille longue de 6 à 8 centimètres peut être refroidie suffisamment pour que sa durée de vie soit de l'ordre d'une semaine et sans pour autant provoquer une condensation des polyphényles. Les catharomètres sont entourés d'une feuille épaisse de laine de verre pour obtenir une isolation thermique suffisante.

Les conditions opératoires choisies pour l'analyse qualitative et quantitative des polyphényles cités dans le tableau 1, ont été résumées antérieurement (62-7) et leurs caractéristiques essentielles sont regroupées dans le tableau 2.

TABLEAU 2Conditions opératoires

- Colonne : longueur 300 cm
diamètre intérieur 6 mm
- Phase stationnaire (composition exprimée de la façon pondérale)
 - support : Chromosorb P (Johns-Manville) : 80 %
 - solvant : Graisse aux silicones (Siss) : 20 %
- Températures : colonne : 290°C
injecteur : 380°C
- Gaz vecteur : hydrogène R (Air Liquide)
débit (mesuré à la pression atmosphérique) : 130 cm³/mn
- Quantité injectée : 20 microlitres de solution benzénique
contenant 25% en poids de polyphényles.
- Courant d'alimentation des catharomètres : 170 mA
- Enregistreur (Leeds and Northrup) de sensibilité maximale
1 mV pour l'échelle totale.

1-3-C-3 Résultats obtenus avec la chromatographie

Analyse qualitative :

Il est évident que le benzène utilisé comme solvant des polyphényles, sature la colonne, mais cet effet est très bref et ainsi ne perturbe pas l'élution des composés suivants. Le chromatogramme correspondant au mélange des 10 constituants est représenté sur la figure 7. Dans le tableau 3 sont réunies les valeurs absolues des temps de rétention des différents composés, ainsi que les valeurs relatives obtenues en choisissant comme unité de temps, le temps de rétention du para-terphényle.

TABLEAU 3

Temps de rétention des polyphényles

Constituants	Temps de rétention exprimé en secondes	Temps de rétention relatif
ortho-terphényle	174	0,59
méta-terphényle	286	0,92
para-terphényle	322	1
triphénylène	671	2,16
ortho-méta-quaterphényle	863	2,78
1-2-4-triphénylbenzène	1.061	3,42
méta-méta-quaterphényle	1.528	4,92
méta-para-quaterphényle	1.830	5,90
para-para-quaterphényle	2.010	6,47

L'observation du chromatogramme (figure 7)

permet de formuler plusieurs remarques. Ainsi, dans le groupe des triphényles, les pics des isomères méta et para ne sont pas séparés complètement. D'autre part, si le premier groupe de 3 quaterphényles est chromatographié de façon assez convenable, il n'en est pas de même pour le dernier groupe dans lequel les pics des isomères méta-para et para-para se superposent quelque peu. Cette efficacité médiocre provient du fait que la température de la colonne est un peu trop élevée, de 30°C environ ; mais comme par ailleurs, il est nécessaire de travailler à cette température pour obtenir des temps de rétention raisonnables, on doit constater que l'on a atteint la limite de l'emploi d'une telle colonne.

L'efficacité de la colonne peut être représentée par la valeur du nombre de plateaux théoriques correspondant aux différents constituants élués, calculée à l'aide de la relation classique (59-1) :

$$n = \left(4 \frac{T_r}{\Delta T_r} \right)^2 \quad (1)$$

dans laquelle :

T_r est le temps de rétention du constituant

ΔT_r est le temps écoulé entre le début et la fin du pic.

TABLEAU 4

Nombre de plateaux théoriques	
ortho-terphényle	160
para-terphényle	225
triphénylène	295
1-2-4-triphénylbenzène	330
méta-méta-quaterphényle	460
para-para-quaterphényle	570

Analyse quantitative :

Les possibilités de l'appareillage pour l'analyse quantitative ont été déterminées en chromatographiant des mélanges synthétiques des isomères des terphényles et des quaterphényles. Les résultats obtenus sont exprimés (tableau V) par la valeur de la constante d'analyse k définie par la relation :

$$\% \text{ pondéral} = k \cdot (\% \text{ surface du pic}) \quad (2)$$

dans laquelle :

% pondéral, représente le pourcentage en poids du produit dans le mélange synthétique.

% surface du pic est le pourcentage calculé à l'aide des surfaces des pics sur le chromatogramme.

TABLEAU 5

Constantes d'analyse des polyphényles

Constituants	Constante	Précision
ortho-terphényle	1,08	3%
méta-terphényle	1,00	
para-terphényle	0,92	6%
triphénylène	1,08	5%
ortho-méta-quaterphényle	1,10	5%
1-2-4-triphénylbenzène	1,09	5%
méta-méta-quaterphényle	1,12	6%
méta para-quaterphényle	1,14	10%
para-para-quaterphényle	1,18	10%

La reproductibilité a été déterminée en comparant les différents résultats obtenus avec le même échantillon analysé. Cette valeur représente donc la précision que l'on obtient pour l'analyse de chacun des constituants. Nous ne voulons pas être optimistes, et cette erreur relative bien qu'élevée, demeure malgré tout dans l'ordre de grandeur de la précision de la chromatographie à basse température.

II - CHROMATOGRAPHIE CLASSIQUE A MOYENNE TEMPERATURE

DE CONSTITUANTS DOUES D'UN POINT D'EBULLITION ELEVE

Au problème qui se pose de pouvoir éluer les constituants doués d'un point d'ébullition élevé, deux solutions existent dont chacune repose sur un principe fondamental différent. En effet, la chromatographie à haute température que nous avons examinée précédemment (1ère partie - I) constitue la première solution et elle se caractérise par le fait que la valeur de la pression partielle du soluté doit être assez importante. Cette caractéristique nécessite, bien entendu, une température suffisamment élevée pour éviter une condensation du produit élué dans la colonne, et une concentration du solvant déposé sur le support de l'ordre de 20% pour que la phase stationnaire ne soit en aucun cas saturée. La seconde solution est l'emploi de la chromatographie avec programmation de température. On peut la considérer comme une variante de la première, en ce sens que cette méthode permet d'élargir la plage d'élution tout en conservant les deux traits fondamentaux de la chromatographie à haute température.

Lorsque furent commercialisés des détecteurs suffisamment sensibles, de nouvelles méthodes d'analyse chromatographique sont apparues et se sont développées. En effet, cet abaissement de la limite de la détection a permis d'utiliser une concentration de soluté plus faible. Par suite, la concentration en solvant de la phase stationnaire put être ramenée à des valeurs très basses, par exemple inférieures au pour-cent, et la température de la chromatographie put être abaissée de façon très notable sans allonger

pour autant le temps de rétention. Ainsi, Golay (57-6) proposa l'utilisation des colonnes capillaires dans lesquelles le solvant est réparti sur les parois lisses, la colonne étant vide. Par ailleurs, il se développa une technique de chromatographie qui nécessite l'emploi d'un support dépourvu de pores comme les billes de verre, faiblement imprégnées de solvant.

Dans un premier chapitre, nous examinons assez rapidement les caractéristiques de la chromatographie à colonnes capillaires et nous délimitons les possibilités de cette méthode. Puis, dans le chapitre suivant, consacré à l'utilisation des billes de verre, nous précisons les inconvénients majeurs de cette technique que sont l'étroitesse de la plage d'élution et la faiblesse de l'efficacité, et nous proposons une phase stationnaire nouvelle particulièrement séduisante qui nous a permis de séparer d'une façon complète les pics correspondant aux isomères des polyphényles.

II-1 CHROMATOGRAPHIE AVEC LES COLONNES

CAPILLAIRES

II-1-A Aspect théorique

L'emploi en chromatographie en phase gazeuse de colonnes capillaires imprégnées de solvant sur les parois lisses fut préconisé par Golay dès l'année 1957 (57-6) (57-7). Alors que les théories concernant les différents domaines de la chromatographie classique furent développées le plus souvent à partir des lois et des principes que l'on rencontre dans le Génie Chimique, Golay innova quelque peu en utilisant une analogie

électrique qui lui permit par le jeu des résistances et des condensateurs d'élaborer la théorie de ces colonnes. Ainsi, il appliqua l'analogie en premier lieu, à une colonne classique remplie de grains de support, en comparant cette colonne à un système de capillaires parallèles dont le diamètre intérieur est du même ordre de grandeur que la dimension des grains. Les études théoriques que permit cette comparaison l'amènèrent à prévoir que la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) devrait être sensiblement égale à la taille des grains de support. Ces conclusions furent vérifiées de façon partielle, car la valeur réelle de l'HEPT de la colonne n'atteindrait la valeur correspondante calculée à l'aide de la théorie, seulement si la taille des grains et par suite le diamètre des capillaires était dix fois plus grande et si la perméabilité offerte par les grains au gaz porteur était dix fois plus grande. En utilisant la relation établie entre la perméabilité d'une colonne et le diamètre des grains qui la remplissent (27-1) (45-1) (48-1) (52-1), relation que nous étudierons spécialement dans la Seconde Partie, nous constatons que la perméabilité est 10.000 fois plus faible que celle de la colonne capillaire idéale possédant la même HEPT.

II-1-B Fabrication des colonnes capillaires

La découverte de cette théorie amena Golay à fabriquer et à expérimenter des colonnes capillaires dont la paroi est recouverte d'un film mince de phase stationnaire. Les colonnes étaient en verre ou en acier et leur longueur atteignait 50 mètres. Il réalisait l'imprégnation des parois d'une façon assez simple, en remplissant la colonne avec une solution diluée à 1% du liquide choisi dans un solvant très volatil et en

introduisant peu à peu la colonne par le côté ouvert dans un four porté à une température convenable, l'autre extrémité étant fermée, afin d'évaporer très lentement le solvant.

II-1-C Analyses chromatographiques obtenues

L'emploi des colonnes capillaires permet d'obtenir des résultats particulièrement intéressants (59-9) puisque le nombre de plateaux théoriques pouvait atteindre 50.000 pour une longueur de 50 mètres de la colonne. Ainsi, il fut possible d'analyser les isomères de l'hexane à 40°C avec une colonne de 50 mètres imprégnée de 1% de phtalate de dodécyle, et la séparation des isomères des xylènes à 70°C avec la même colonne (57-6) (57-7). De même, la chromatographie des acides gras put être entreprise dès l'année 1958 avec une colonne moins longue et partant moins efficace (58-5).

Non seulement les colonnes capillaires possédaient un nombre de plateaux théoriques très élevé, mais elles permettaient aussi d'éluer un produit en un temps plus court que dans le cas des colonnes remplies de phase stationnaire douées de la même efficacité. Ces deux facteurs que sont l'efficacité et le temps d'élution doivent être considérés simultanément lorsque l'on détermine la performance d'une colonne. Ainsi, Golay a introduit la notion nouvelle de l'Index de performance défini par la relation 3.

$$\left(\frac{\Delta T_{ri}}{T_{ri} - T_{ra}} \right)^4 \cdot \frac{T_{ri} - T_{ra}}{T_{ri}^4 \left(T_{ri} - \frac{15}{16} T_{ra} \right)} \cdot T_{ri} \cdot \Delta p \quad (3)$$

dans laquelle :

ΔT_{ri} : est le temps écoulé entre les deux intersections de la ligne de base avec les tangentes au point d'inflexion du pic du constituant i ,

T_{ri} : est le temps de rétention du constituant i ,

T_{ra} : est le temps de rétention de l'air,

Δp : est la différence entre la pression à l'entrée et la pression à la sortie de la colonne.

Le premier terme du produit, à la puissance 4, représente la largeur relative du pic et le terme T_{ri} . Δp est une mesure de la dépense nécessaire pour la réalisation d'une analyse. On comprend ainsi que la valeur d'une colonne sera d'autant meilleure que l'Index de Performance sera faible.

II-1-D Inconvénients de la chromatographie avec les colonnes capillaires.

Les manipulations nécessaires pour la fabrication des colonnes capillaires ne sont pas toutes très aisées et il est assez difficile d'obtenir d'une façon reproductible des colonnes capillaires douées d'une grande efficacité.

Les meilleurs résultats, d'autre part, sont obtenus lorsqu'on injecte de très faibles quantités, de l'ordre d'une fraction de

microgrammes. L'introduction d'une quantité si faible pose un problème délicat que l'on résout en injectant un échantillon de volume habituel, soit environ 1 microlitre, qui est divisé ensuite en deux parties, et la partie la plus faible est admise sur la colonne capillaire. Il est prévu souvent sur les appareils commerciaux un circuit dérivé entre l'injecteur et la colonne capillaire qui permet de diriger une partie du flux gazeux vers la colonne capillaire, ce circuit étant constitué par une colonne à remplissage classique qui joue aussi le rôle de perte de charge.

Enfin, la concentration du soluté dans le gaz porteur est particulièrement faible puisqu'elle ne dépasse guère le microgramme par cm^3 de gaz vecteur et ceci nécessite l'utilisation de détecteurs très sensibles. De plus, le débit du gaz vecteur est voisin en général de 1 cm^3 par minute, et l'on comprend que le volume du détecteur doive être réduit à une valeur très faible pour ne pas provoquer une perturbation dans la largeur des pics.

Après l'engouement naturel qu'ont les chercheurs attirés par une méthode nouvelle, les défauts et les inconvénients de cette méthode apparaissent et cela d'une façon parfois plus aigüe. On peut dire que ce phénomène s'est produit pareillement pour les utilisateurs des colonnes capillaires. Ainsi Purnell d'abord, puis Chovin qui a analysé ses travaux dans une étude générale (61-15), constatèrent que ces colonnes douées d'un nombre de plateaux théoriques extraordinairement élevé, ne permettent pas toujours de meilleures séparations que les colonnes traditionnelles et ils expliquèrent ainsi les déboires qu'ont eus certains utilisateurs. En effet, comme on le voit sur la figure 8, la séparation à 80 pour-cents seulement des isomères

méta et para des xylènes réalisée par Golay (57-7) nécessite une colonne de 50.000 plateaux, et le temps nécessaire pour l'analyse de l'isomère ortho dépasse 2 heures. Le chromatogramme est très étiré et il paraît impossible, dans ce mélange, d'analyser des constituants dont le point d'ébullition dépasse 150°C. Cette conclusion peut être exprimée différemment en disant que la plage d'élution des colonnes capillaires est très faible. Il en est de même dans le cas de l'analyse des polyphényles, puisque ce genre de colonnes pêche par sa surpuissance, en ce sens qu'il fournit des rapports des temps de rétention trop élevés et qu'il est impossible de chromatographier avec le diphenyle et l'ortho-triphényle, les isomères méta et para à cause de leurs temps de rétention trop élevés.

II-2 CHROMATOGRAPHIE A HAUTE TEMPERATURE AVEC LES BILLES DE VERRE FAIBLEMENT IMPREGNEES

Parmi les techniques de la chromatographie en phase gazeuse travaillant avec une très faible pression partielle de soluté, il est une méthode assez répandue dont la caractéristique essentielle est l'utilisation comme phase stationnaire de billes de verre faiblement imprégnées de solvant. Devant l'intérêt que peut présenter cette méthode, nous nous sommes proposés de l'étudier plus particulièrement et de développer ses possibilités en choisissant un liquide stationnaire adéquat pour l'analyse des polyphényles.

Dans un premier chapitre destiné aux réalisations, permises par ce mode de chromatographie, nous pourrons examiner les diverses théories

et préciser surtout les qualités et les défauts inhérents à cette méthode. L'inconvénient majeur se révélant être l'extrême faiblesse de l'efficacité, nous décrirons dans le deuxième chapitre une phase stationnaire, la Bentone 34, dont les propriétés adsorbantes sont très intéressantes. Enfin, nous pourrions alors dans le troisième chapitre, réaliser la séparation des isomères des triphényles en éluant ces constituants au travers d'une colonne remplie de billes de verre faiblement imprégnées par le mélange de silicones et de Bentone.

II-2-A Chromatographie avec les billes de verre

II-2-A-1 Emploi des billes de verre en chromatographie

L'emploi de billes de verre comme support de la phase stationnaire dans les colonnes de chromatographie à remplissage classique, s'est assez largement répandu depuis un peu plus d'une dizaine d'années et déjà nombreux sont les auteurs qui les ont utilisées avec succès (62-10) (63-1) (63-2) (64-4) (64-5). Le diamètre choisi pour les billes varie selon les utilisateurs, mais il est compris en général entre 50 (58-6) et 200 microns, avec une préférence peut-être pour la valeur de 100 microns (58-7). Le pourcentage du solvant qui imprègne leur surface diffère pareillement dans les publications : la valeur inférieure ne descend pas en-dessous de 0,05 alors que la valeur supérieure peut dépasser 0,2 (60-8) pour atteindre les valeurs extrêmes de 3 (58-7) et même de 8 (58-8). On comprend qu'un si

faible taux d'imprégnation ait une conséquence sur la valeur maximale permise pour la pression partielle du produit analysé, et que par suite la quantité injectée doive être très faible. La sensibilité des détecteurs construits selon le principe de la conductivité thermique ne permettant pas d'apprécier une concentration inférieure à 5 ppm (63-3), il est nécessaire d'utiliser un détecteur à ionisation flamme pour permettre à la colonne de travailler dans les meilleures conditions.

Parmi les différents exemples de chromatographie réalisés, on rencontre à peu près toutes les familles des constituants analysés. Ainsi, les alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 4 furent séparés avec l'aide d'une paraffine jouant le rôle de solvant (63-4) et il en fut de même pour les oléfines avec le phtalate de dinonyl (58-6). L'analyse quantitative des esters méthyliques d'acides gras fut réalisée à la température de 300°C, avec une phase stationnaire contenant 8 pour-cents de graisse de silicone (58-8). Dans le domaine de la haute température, les pics correspondants à des hydroxydiphényles et à des composés de la famille des flavones purent être séparés (62-11), tout comme les pics des produits de la pyrolyse de composés du décane à l'aide de l'huile de silicone (Dow Corning 710) (62-12). L'emploi de billes de verre imprégnées de 0,25% d'Apiezon permet l'analyse à 100°C d'un mélange d'hydrocarbures dont le point d'ébullition est compris entre 174 et 253°C (60-9). Les constituants de la famille des hydrocarbures aromatiques à plusieurs noyaux condensés furent chromatographiés dans des conditions opératoires intéressantes, puisque le chrysène put être élué à 200°C sur une phase stationnaire constituée par 0,2% d'huile de silicone (60-8), et que l'analyse qualitative

et quantitative de constituants comme le phénanthrène, le triphénylène et le chrysène put être entreprise dans un goudron de houille avec l'emploi de l'élastomère de silicone SE 30 (63-5).

II-2-A-2 Aspect théorique de la chromatographie sur billes de verre

Plusieurs auteurs ne se contentèrent pas d'utiliser la chromatographie sur billes de verre uniquement pour l'analyse, mais dans le dessein de perfectionner cette technique, ils effectuèrent des recherches afin de déterminer le rôle précis joué par les différents paramètres (62-13). Ces paramètres sont particulièrement nombreux et très divers, puisqu'il s'agit de la température de l'élution, de la dimension des billes de verre et de la qualité de leur surface, du débit du gaz vecteur, et enfin de la quantité du liquide stationnaire déposé.

La température permise pour l'élution selon un temps raisonnable est régie directement par la valeur de la concentration du solvant dans la phase stationnaire (62-14) (62-15). Ainsi, la température pourra être d'autant plus basse que la quantité de liquide stationnaire sera plus faible, et l'on comprend pourquoi certains utilisateurs ont cherché à abaisser cette teneur jusqu'à 0,05 pour-cents (60-8).

Le diamètre des billes de verre est un autre facteur important agissant sur la valeur de l'HEPT. Ainsi, l'efficacité de la colonne paraît croître lorsque le diamètre des billes choisi diminue, mais comme la perte de charge croît elle aussi, il existe vraisemblablement dans

le cas d'une analyse déterminée une dimension optimale des billes qui serait égale à 0,14 mm (62-16).

Au sujet de la surface des billes, il est un autre problème soulevé dès l'année 1962 et qui ne paraît peut-être pas encore avoir trouvé une solution définitive. Il s'agit de la porosité de ces billes. Deux tendances ont paru s'affronter au début, puis se sont succédées l'une à l'autre, la première avec les billes de verre lisses et dépourvues de pores, et la seconde en date qui préconise l'emploi de sphères poreuses et de contact rugueux (62-17) (64-6). Divers traitements furent essayés pour conférer à la surface la porosité convenable, et parmi les traitements chimiques l'on doit remarquer d'une part l'attaque superficielle par l'acide fluorhydrique, et d'autre part une attaque par la potasse précédée d'un lavage avec de l'acide chlorhydrique (62-16). Les études entreprises pour déterminer l'intérêt de ces pores ont permis de prouver que seuls sont avantageux les pores larges dont le diamètre atteint 0,1 micron (62-18). Pour conclure cette discussion sur une réflexion personnelle, nous devons dire que nous partageons l'avis des auteurs de ce dernier résultat. Ainsi, le facteur de rugosité due à la porosité large permet en effet de retenir mieux le liquide stationnaire sur les billes, mais les pores trop étroits peuvent par contre, provoquer une élévation de la valeur de l'HEPT, en rendant plus difficile la réalisation du transfert de masse.

Les difficultés rencontrées lors des séparations des produits chromatographiés ont amené en général les auteurs à rendre leurs colonnes plus efficaces et dans le domaine de la chromatographie sur billes de verre, ce réflexe naturel a été ressenti (63-6). Des mesures des

valeurs de l'HEPT ont été faites à 50°C avec le benzène et le toluène comme soluté (62-19), et des méthodes ont été mises au point pour accroître l'efficacité des colonnes (63-6). Il a été constaté d'autre part que dans ce mode de chromatographie, la théorie de Van Deemter ne permet pas d'expliquer la variation de l'HEPT avec la vitesse linéaire du gaz vecteur (62-20).

II-2-A-3 Avantages et inconvénients de la chromatographie sur billes de verre

L'avantage essentiel de la chromatographie sur billes de verre, et qui confère à cette méthode un intérêt réel, réside dans sa vitesse d'élution particulièrement élevée (62-13). Ce fait résulte bien entendu de la faible quantité de solvant utilisée dans la phase stationnaire et nous préciserons l'importance de ce facteur dans la Deuxième Partie. Par suite, on comprend qu'il soit possible de chromatographier par cette méthode un constituant déterminé à une température plus basse qu'avec l'emploi d'une colonne classique contenant un fort pourcentage de solvant (64-6). Les conséquences dans le domaine de l'analyse sont alors d'une grande importance, puisque des possibilités nouvelles peuvent apparaître pour la détermination des constituants à point d'ébullition élevé dans les goudrons, et surtout parce que cette méthode permet de doser les produits doués d'une faible résistance thermique qui se décomposeraient dans la colonne à une température plus élevée (60-10).

Les inconvénients de cette méthode, et qui malheureusement pour les utilisateurs sont majeurs eux aussi, sont dûs à la faible efficacité de ce genre de colonnes (62-20) qui peut s'évaluer

par le nombre très peu élevé de plateaux théoriques. Cependant, avec de l'habileté et aussi un peu de chance, il est possible comme nous le ferons dans le cas de l'analyse des triphényles, de choisir un liquide stationnaire qui permet une sélectivité suffisante vis-à-vis des constituants du mélange. Un autre désavantage reste encore, celui de l'étroitesse particulière de la plage d'élution, qui ne permet pas d'analyser en une seule injection les constituants d'un mélange dont les points d'ébullition extrêmes diffèrent de plus de 80°C.

II-2-B Utilisation de la Bentone en chromatographie

II-2-B-1 Description de la Bentone 34

Au fur et à mesure que l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse s'est répandue et que ses applications analytiques sont devenues plus familières aux chimistes organiciens, les problèmes qui sont posés aux analystes sont plus précis et plus difficiles à résoudre. Aussi, dans l'intention de réaliser les diverses séparations qu'imposent les mélanges des composés organiques, de nombreuses phases non polaires et polaires surtout ont été expérimentées d'une façon assez méthodique, et les références bibliographiques se sont rapidement enrichies. Un des problèmes les plus délicats qui demeure est sans conteste celui de la séparation des isomères et notamment des isomères de position des hydrocarbures aromatiques.

Il a été introduit en 1960 (60-11) l'emploi en chromatographie d'une terre particulière, la Bentone 34, dont les propriétés adsorbantes étaient très sélectives vis-à-vis des isomères des dichlorobenzènes et des xylènes. La Bentone 34 est le nom commercial donné à la "diméthyl-octodécyl-ammonium bentonite" et appartient ainsi à la famille des bentonites. Elle se présente habituellement sous la forme d'une poudre fine dont les grains ont des dimensions comprises entre 0,05 et 1 micron. Mélangée à du benzène, cette poudre paraît se dissoudre en formant un gel ou une huile selon la concentration en bentone, et cette huile est utilisable aisément pour la préparation des phases stationnaires. La résistance thermique de la Bentone 34 paraît excellente jusqu'à des températures inférieures à 400°C (figure 5), mais ses propriétés adsorbantes disparaissent en quelques jours si on la maintient à une température de 330°C.

II-2-B-2 Analyses chromatographiques avec l'aide de la Bentone 34

Les phases polaires utilisées en chromatographie sont classées (64-7) suivant leur polarité, mais il est difficile de déterminer la place que peut occuper la Bentone 34 qui n'est pas un adsorbant et qui travaille mélangée avec un solvant liquide. Ainsi, la polarité du liquide stationnaire obtenu varie à la fois avec la concentration de la Bentone 34 et avec la nature du second constituant.

Les deux premières utilisations de la Bentone 34, qui eurent d'ailleurs un vif succès hélas sans lendemain, le furent pour séparer les isomères des dichlorobenzènes (61-13) et notamment des xylènes (60-11). La Bentone 34 était ensuite mélangée à un liquide comme la graisse de silicone (63-7) ou le phtalate de dinonyl (65-5) pour permettre la séparation à 100 pour-cents des isomères méta et para des xylènes, à la température de 80°C. Une colonne de 1,50 mètres de longueur remplie de ce liquide stationnaire déposé sur Célite se révélait suffisante. L'analyse du mélange des xylènes, de l'éthylbenzène et de diéthylbenzène put être effectuée assez commodément avec le gel de Bentone dans l'huile de silicone 550 (Dow Corning) déposée sur célite, la température programmée de 70 à 150°C (63-8). Enfin, un liquide stationnaire constitué par la Bentone et du phtalate de diisodécyle déposés sur célite rendit possible pareillement la séparation des isomères des xylènes (63-9)(61-14).

II-2-C Chromatographie des triphényles avec les billes de verre imprégnées de Bentone (66-2)

II-2-C-1 Introduction et généralités

Les billes de verre faiblement imprégnées de phase stationnaire sont employées depuis 1960 pour résoudre certains problèmes de chromatographie en phase gazeuse, et notamment celui de l'analyse des isomères des triphényles. La séparation des isomères méta et para, tentée par Mackintosh, (59-23) n'est pas complètement réalisée comme

on le voit sur la figure 9 et les analyses quantitatives qu'elle permet ne peuvent être que fort imprécises.

Ce faible pouvoir de séparation des isomères des triphényles a fait tomber dans l'oubli cette méthode bien qu'elle présentât l'avantage certain de permettre des éluions à très basses températures lorsque le chromatographe est équipé d'un système de détection très sensible. Ainsi, pour montrer cette supériorité, il suffit de comparer les températures de chromatographie et les quantités injectées nécessitées par un appareil équipé d'une colonne classique et par un appareil travaillant avec une colonne remplie de billes de verre faiblement imprégnées (tableau 6).

TABLEAU 6

Température d'éluion et quantité injectée
pour différents chromatographes. -

Chromatographe haute température équipé de catharomètres (1° Partie - 1)	300°C	50 microlitres de solution
Chromatographe Wilkens A 90 P	250°C	10 microlitres de solution
Chromatographe Perkin-Elmer avec ionisation flamme et billes de verre imprégnées à 0,12%	180°C	1 microlitre de solution
Les triphényles sont injectés au moyen d'une solution benzénique contenant 20 pour-cents de triphényles.		

Dans cette étude qui a pour but d'essayer de revaloriser la méthode de chromatographie utilisant des billes de verre faiblement imprégnées, nous nous sommes efforcés de découvrir une phase stationnaire qui puisse se déposer aisément sur les billes et qui permette une bonne séparation des isomères des triphényles. Nous avons pensé alors tout naturellement à la Bentone 34 dont l'emploi s'était révélé très fructueux pour distinguer parfaitement les isomères des xylènes.

II-2-C-2 Description de l'appareillage et des conditions opératoires

Nous avons travaillé avec un chromatographe Perkin-Elmer 116 E, équipé d'un détecteur à ionisation flamme. La flamme du détecteur est alimentée par un mélange d'hydrogène injecté à la pression de 1,5 atmosphère et d'air à la pression de 2 atmosphères, ces pressions étant évaluées de façon absolue. L'enregistreur utilisé est du type Speedomax (Leeds and Northrups) doué d'un temps de réponse de 0,29 seconde pour parcourir l'échelle entière.

La phase stationnaire est préparée en imprégnant les billes de verre dans l'huile formée par la solution benzénique d'huile de silicone 710 (Dow Corning Corp.) et de Bentone 34 (Carbonisation et Charbons Actifs), et en évaporant lentement le benzène dans un évaporateur rotatif.

Les conditions opératoires sont décrites dans le tableau 7.

TABLEAU 7Conditions opératoires pour l'analyse des triphényles
avec la chromatographie sur billes de verre.-

Gaz vecteur : Azote selon un débit de 40 cm³ par minute

La quantité injectée est divisée en 2 parties et seulement
20% traversent la colonne.

Caractéristiques de la colonne en pyrex :

longueur : 100 cm

diamètre intérieur : 0,4 cm

Caractéristiques de la phase stationnaire :

support : billes de verre sphériques de diamètre

égal à 0,2 mm

: 99,88% en poids

imprégnant : mélange d'huile de silicone

et de bentone 34

: 0,12% en poids

Quantité injectée :

3 microlitres de solution benzénique à 20% de triphényles

Température de chromatographie :

colonne : successivement : 180°C - 190°C - 200°C

injecteur : 350°C

II-2-C-3 Analyse qualitative des triphényles

Pour déterminer les conditions opératoires minimales nécessaires pour séparer de façon complète les isomères des triphényles avec un temps d'élution raisonnable, nous avons précisé l'influence du rôle joué par les deux paramètres que sont la concentration en Bentone 34 dans la phase stationnaire et la température de la chromatographie.

II-2-C-3-a Influence de la concentration en bentone dans la phase stationnaire

Pour étudier l'influence de la concentration en Bentone 34 de la phase stationnaire sur l'efficacité de la séparation des isomères des triphényles, on a préparé 5 phases stationnaires de compositions diverses que l'on a ensuite essayées dans le chromatographe. Avec un pourcentage total d'imprégnant maintenu égal à 0,12 pour-cents en poids, on a fait varier le pourcentage de Bentone 34 de 0 à 0,06 %.

Les conditions opératoires choisies pour la chromatographie sont décrites dans le tableau 7, la température de la colonne étant égale à 200°C. On peut constater, en examinant les résultats groupés dans le tableau 8 (1ère ligne) que le temps de rétention absolu de l'isomère ortho est sensiblement indépendant de la concentration en Bentone 34. Aussi, pour faciliter les comparaisons, nous avons choisi le temps de rétention de l'ortho-triphényle comme unité de temps pour la mesure du temps de rétention des 2 autres isomères.

TABLEAU 8

Variation du temps de rétention des triphényles en
fonction du pourcentage de Bentone de la phase

% Bentone	0	0,02	0,03	0,04	0,06
% huile de silicone	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06
<u>Temps de rétention absolu</u>					
ortho-triphényle	80 s	77 s	75,5 s	76 s	75 s
<u>Temps de rétention relatif</u>					
ortho-triphényle	1	1	1	1	1
méta-triphényle	2,9	3,5	3,86	4,15	4,95
para-triphényle	3,37	5,3	6,57	7,8	10,1

Nous avons représenté sur la figure 10 les courbes représentatives de la variation du temps de rétention des isomères des triphényles en fonction de la concentration en Bentone 34 de la phase stationnaire. On constate que la loi de variation obtenue est linéaire en première approximation. Il peut être alors intéressant de comparer la pente de ces droites, pour préciser l'adsorption préférentielle des isomères par la Bentone. La pente de la droite correspondant à l'ortho-triphényle est bien entendu nulle, et les pentes des droites correspondant aux isomères méta et para sont respectivement égales 7,1 et 19,5. En choisissant le temps de

réten-tion comme critère, on peut exprimer ce résultat différemment en disant que le phénomène dû à l'adsorption est 3,6 fois plus important pour le para-triphényle que pour l'isomère méta. Ce dernier résultat présente de plus l'avantage de permettre la prévision du pourcentage minimal de bentone nécessaire pour réaliser une séparation complète des deux isomères.

Sur les figures 9, 11 et 12, nous présentons trois chromatogrammes des terphényles obtenus avec une composition différente de la phase stationnaire. La chromatographie correspondant à la figure 9 a été obtenue avec un solvant dépourvu de Bentone, et elle ressemble assez à celle réalisée par Mackintosh. La séparation des isomères méta et para est effectuée seulement à 50 pour-cents. Dans le cas de la courbe 11, l'imprégnant contient 0,02 pour-cents de Bentone et la séparation de tous les pics est complète. Lorsque la phase stationnaire possède 0,04 pour-cents de Bentone, les pics sont très séparés (figure 12), mais il apparaît le "tailing" nom anglais donné à la trainée qui suit le pic et qui est dû à l'adsorption de la Bentone.

Ces différentes conclusions nous ont amenés à choisir pour la phase stationnaire la composition contenant 0,02 pour-cents de Bentone et 0,10 pour-cents d'huile de silicone. Il est bon de remarquer, pour apprécier les qualités de ce solvant, que la séparation obtenue est bien meilleure que celle qu'avait réalisée Golay (57-6) (57-7) avec une colonne capillaire de 50.000 plateaux théoriques, répartis sur une longueur de 50 mètres, alors que notre colonne de 1 mètre ne comporte seulement que 200 à 300 plateaux.

II-2-C-3-b Influence de la température

L'étude de l'influence de la température a été réalisée en chromatographiant les trois isomères des triphényles aux trois températures suivantes : 180, 190 et 200°C, le débit du gaz vecteur étant maintenu constant pour chaque opération et égal à 40 cm³ par minute. Les deux paramètres de la chromatographie considérés, pour permettre de caractériser l'effet de la température, sont l'efficacité de la séparation et la variation du temps de rétention des constituants élués.

La séparation des isomères méta et para des triphényles n'est pas affectée par l'élévation de la température de 180 à 200°C lorsque la phase stationnaire contient de la Bentone 34, et nous pouvons considérer dans cette étude seulement la variation du temps de rétention des constituants en fonction de la température. On a représenté dans le tableau 9, les résultats obtenus pour chacune des trois températures, en exprimant les temps de rétention obtenus à 180°C en secondes et en choisissant cette valeur comme unité de temps pour la mesure des temps de rétention correspondant aux deux autres températures.

TABLEAU 9

Variation du temps de rétention avec
la température

Imprégnants	Isomères	180°C	180°C	190°C	200°C
0,12 % silicone 0 % bentone	ortho	179 s	1	0,665	0,446
	méta	567 s	1	0,631	0,442
	para	679 s	1	0,66	0,41
0,09 % silicone 0,03 % bentone	ortho	164 s	1	0,621	0,46
	méta	716 s	1	0,646	0,40
	para	1,276 s	1	0,625	0,384
0,06 % silicone 0,06 % bentone	ortho	153 s	1	0,70	0,49
	méta	835 s	1	0,696	0,464
	para	1,860 s	1	0,71	0,425

On constate ainsi qu'une élévation de 20°C permet de réaliser un gain de temps fort appréciable, puisque dans le cas de la phase stationnaire contenant 0,03 pour-cents de Bentone, le temps de rétention du méta-triphényle est réduit de 60 pour-cents.

II-2-C-4 Analyse quantitative des triphényles

Un problème demeure, celui de l'analyse quantitative des triphényles avec une colonne de chromatographie remplie de billes de verre imprégnées de Bentone 34, et couplée avec un détecteur à ionisation flamme. Nous nous sommes donc efforcés dans ce chapitre, de résoudre ces deux problèmes en une seule série de manipulations.

II-2-C-4-a Conditions opératoires

Les conditions opératoires générales ont été décrites dans le tableau 7, et nous précisons uniquement les détails particuliers des conditions adoptées pour l'analyse quantitative, dans le tableau 10.

TABEAU 10

Conditions opératoires pour l'analyse quantitative des triphényles (tableau complémentaire du tableau 7)

Caractéristiques de la phase stationnaire :

huile de silicone MS 710 (Dow Corning) : 0,10 %
Bentone 34 (Carbonisation et Charbons Actifs) : 0,02 %

Température de chromatographie :

colonne : 180°C - injecteur : 340°C

II-2-C-4-b Influence de la quantité injectée

En conservant les conditions opératoires citées dans le tableau 10 et dans le tableau 7, on a injecté successivement des quantités assez différentes de solution benzénique de triphényles, choisies entre 1 et 10 microlitres. Les résultats obtenus par l'analyse quantitative ont permis de montrer que les valeurs des constantes d'analyse définies à l'aide de l'équation 2, sont alors reproductibles à 5 pour-cents près.

II-2-C-4-c Valeurs des constantes d'analyse

Les valeurs des constantes d'analyse correspondant aux trois isomères des triphényles sont groupées dans le tableau 11. L'isomère méta est pris comme référence et sa constante d'analyse est choisie égale à 1.

TABLEAU 11

Valeurs des constantes d'analyse

Isomères	Constante d'analyse	Erreur relative
ortho-triphényle	0,95	4 %
méta-triphényle	1	
para-triphényle	1,05	4 %

La constante d'analyse est inférieure à l'unité pour l'ortho-triphényle et un peu supérieure dans le cas de l'isomère para. Elle croît au fur et à mesure que le temps de rétention du produit correspondant est élevé, phénomène qui ressemble bien à celui observé au cours de l'analyse des triphényles avec une phase stationnaire classique.

II-2-C-4-d Exemples d'analyses quantitatives de mélanges déterminés de triphényles

Pour visualiser mieux les résultats obtenus dans le chapitre précédent (II-2-C-4-c) et les rendre plus concrets, nous avons analysé par chromatographie des solutions étalons de triphényles déterminées de façon pondérale. Dans les trois solutions présentées, les pourcentages des isomères sont très divers pour recouvrir les différents cas d'analyse éventuels et la précision qui est inhérente à chacun d'eux.

Les résultats sont présentés dans le tableau 12. La deuxième colonne contient les pourcentages pondéraux des isomères purs que l'on peut comparer avec les résultats obtenus avec la chromatographie dans la troisième colonne.

TABLEAU 12

Analyse quantitative de mélanges de triphényles

Isomères	% pondéral	% analysé	Précision
ortho	40	39,6	1 %
méta	40	40,7	1,8 %
para	20	19,7	1,5 %
ortho	60	61	1,7 %
méta	20	19,05	4,8 %
para	20	19,9	0,5 %
ortho	20	20,4	2 %
méta	60	60,6	1 %
para	20	19,0	5 %

La dernière colonne, dont les valeurs sont du même ordre de grandeur que la précision citée dans le tableau 11, permet de constater qu'il est possible de réaliser une analyse quantitative suffisamment précise des triphényles, en utilisant une phase stationnaire constituée par des billes de verre faiblement imprégnées par un mélange adéquat d'huile de silicone et de Bentone 34, à la température de 180°C dans un chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation flamme.

III - CHROMATOGRAPHIE CLASSIQUE A BASSE TEMPERATURE

=====

III-1 GENERALITES

Le trait le plus caractéristique des méthodes d'analyse est sans doute de se développer continuellement en profitant des progrès des autres techniques, afin de pouvoir faire face aux besoins sans cesse renouvelés de la chimie organique et de la chimie minérale. La chromatographie à basse température n'échappe pas à ce fait, et l'on peut constater que depuis qu'elle existe, elle s'est développée d'une façon continue et excessivement rapide. Au début, on l'utilisait pour résoudre les problèmes d'analyse qualitative et quantitative des constituants gazeux issus des pétroles. Puis, peu à peu, elle a dû permettre l'analyse des composés de la chimie organique très volatils. Dans un autre domaine, les gaz permanents comme l'hydrogène, l'hélium, l'azote, l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone, ont pu être séparés à l'aide de colonnes contenant des tamis moléculaires. On peut pour résumer, conclure que dans la majorité de ces problèmes, la difficulté résidait seulement dans le choix de la phase stationnaire convenable.

Un peu plus tard, vers 1960 environ, la chromatographie dût permettre la séparation dans un mélange, de constituants doués de points d'ébullition très différents. Les efforts se portèrent alors sur un autre paramètre, celui de la température des colonnes. Au lieu de chromatographier en deux fois à des températures différentes, on a utilisé le chromatographe avec température programmée qui peut permettre d'analyser d'un seul trait le mélange. Un peu après, par analogie avec la programmation de température, nous avons pensé utiliser la programmation du débit du gaz vecteur pour résoudre le même problème (Troisième Partie).

III-2 CHROMATOGRAPHIE DES GAZ CORROSIFS

La séparation des produits minéraux peut poser aussi des problèmes redoutables pour la chromatographie en phase gazeuse, même dans le cas particulier où les constituants sont gazeux à la température ambiante. Ainsi, l'analyse chromatographique de gaz comme le chlore, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide fluorhydrique est rendue délicate du fait de leur pouvoir de corrosion particulièrement fort. Dans le cas précis que nous avons examiné, la corrosion entraîne deux difficultés essentielles qui sont :

la réalisation d'un ensemble de détection chimiquement inerte,
et l'obtention d'une colonne remplie de phase stationnaire convenable.

De plus, le problème de la phase stationnaire est double, puisqu'il concerne à la fois l'imprégnant et le support. En effet, la chromatographie de gaz doués d'une polarité élevée nécessite l'utilisation d'un support particulièrement inerte vis-à-vis d'eux, afin de ne pas superposer les deux phénomènes de l'absorption dans le solvant et de l'adsorption sur le support.

III-2-A Aspect bibliographique

Les problèmes posés par l'analyse des gaz corrosifs ont été étudiés dès l'année 1960, et des recherches ont été effectuées pour

orienter le choix de la phase stationnaire et pour réaliser un système de détection insensible à la corrosion.

Ainsi, la séparation chromatographique des gaz comme le fluor, l'acide fluodrhidrique et d'autres composés fluorés put être obtenue à 48°C (60-12) et à 60°C avec une colonne en nickel contenant l'huile Kel F 40 (Résines Fluorées Prolabo) comme solvant et avec un catha-romètre comme détecteur (60-13). Les mélanges d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique furent chromatographiés à la température de - 78°C avec une phase stationnaire constituée par du toluène et du n-heptane déposée sur de la poudre de Téflon (62-21) (62-22). L'emploi du téflon comme support est particulièrement intéressant lorsque les solutés sont des produits doués d'une polarité élevée (62-23).

Enfin, pour résoudre le problème de l'analyse du mélange de chlore et d'acide chlorhydrique dans des hydrocarbures très volatils, nous avons cherché de nouvelles phases stationnaires dans le domaine des solvants. Pour les solvants qui nous ont permis une séparation intéressante, nous avons mesuré et calculé la chaleur de solution des divers solutés pour tenter d'expliquer le phénomène responsable de cette séparation (63-10).

III-2-B Partie expérimentale

Pour réaliser l'appareillage nécessaire à la séparation des gaz corrosifs tels que le chlore et l'acide chlorhydrique, il nous a fallu sortir des sentiers battus (60-14) et découvrir des idées nouvelles.

Ainsi, au sujet du détecteur, une première idée nous a été fournie (62-24) avec le catharomètre à thermistance Institut de Recherches sur la Catalyse, détecteur que nous avons dû d'ailleurs modifier quelque peu. D'autre part, l'utilisation antérieure du mélange de n-heptane et de toluène pour la chromatographie de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique nous a orientés dans la recherche de la phase stationnaire. Nous examinerons ainsi successivement les solutions préconisées pour la détection, puis pour l'élaboration de la colonne de chromatographie.

III-2-B-1 Ensemble de détection

Le détecteur choisi, qui est une réplique assez fidèle du détecteur IRC (62-24), est constitué par un bloc de nickel parallélépipédique, dont la base carrée a 40 mm de côté et dont la hauteur a 50 mm. Deux ouvertures cylindriques de 4 mm de diamètre traversent ce bloc de part en part, afin de permettre l'écoulement des gaz. Au milieu de chacun de ces cylindres, plongent les extrémités de deux sondes thermométriques Transco (Radialex Lyon). Ces sondes sont introduites à l'intérieur du bloc de nickel grâce à deux ouvertures de 5 mm de diamètre situées de façon perpendiculaire aux deux premières ouvertures. L'étanchéité a pu être assurée à l'aide de deux joints en Téflon ou en caoutchouc siliconé.

Les sondes thermométriques Transco (B 805 PI) possèdent une résistance d'environ 1.000 ohms à 25°C. Elles se présentent sous la forme de baguettes de verre de 4 mm de diamètre et de 115 mm de longueur ; la thermistance, située à l'extrémité opposée à celle par où entrent les fils conducteurs, est noyée dans une fine couche de verre qui la protège

de la corrosion sans trop abaisser sa sensibilité aux variations de la conductibilité thermique des gaz environnants. Pour fixer ces sondes dans le bloc de détection, nous avons constaté qu'il est préférable de les guider dans un tube vissé au bloc.

Les deux sondes sont montées dans un pont de Wheatstone avec deux résistances de 500 ohms, chacune de ces quatre résistances constituant un bras du pont. L'alimentation du pont est réalisée avec une pile de 9 volts.

La surface des tubes cylindriques que traversent les gaz est recouverte d'une mince pellicule d'huile Voltalef (Résines Fluorées Prolabo). Cette huile, qui présente l'avantage de ne pas absorber les gaz utilisés et de ne pas réagir avec eux, peut être déposée aisément sur le métal, soit à l'aide d'un pinceau, soit encore en mouillant les surfaces avec une solution d'huile dans un solvant volatil que l'on élimine ensuite. La très faible tension de vapeur de l'huile à la température du détecteur permet d'obtenir une durée de protection assez longue.

III-2-B-2 Colonne de chromatographie

La colonne utilisée est constituée par un tube en pyrex de 4 mm de diamètre intérieur, long de 35 cm. La phase stationnaire est maintenue à chaque extrémité par des tampons de fibre de téflon.

Le support est constitué par le téflon, dont la granulométrie est comprise entre 20 et 80 mesh. On a utilisé et obtenu des résultats comparables, le Fluoropak 80 (Fluorocarbon Co. Wilkens Instrument) et le Soréflon (Résines Fluorées Prolabo).

Trois phases stationnaires ont été utilisées avec succès pour la séparation. Il s'agit d'une part du toluène (62-21) (62-22), d'autre part du méta-xylène et enfin de l'élastomère de silicones E 301 (Imperial Chemical Industries). Dans chacun des cas, le pourcentage en poids de solvant déposé sur le téflon est égal à 10. On a constaté que les hydrocarbures aromatiques comme le toluène et le méta-xylène fournissent une séparation intéressante. Par contre, les hydrocarbures aliphatiques, comme le n-heptane ou la graisse Apiezon, n'absorbent pratiquement pas les gaz. Parmi les isomères des xylènes, nous avons choisi le méta-xylène à cause de son bas point de fusion qui permet ainsi une chromatographie sur une phase stationnaire liquide.

III-2-B-3 Description des conditions opératoires

Afin d'obtenir de bonnes séparations, nous avons dû faire travailler la phase stationnaire à des températures comprises entre -10°C et -70°C . Ces isothermes ont été obtenues aisément en plongeant la colonne dans un vase Dewar rempli du mélange acétone-carbo-glace de concentration convenable.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote R très soigneusement desséché sur du tamis moléculaire 5 Å, à basse température.

Ainsi, il est possible d'éliminer toute condensation de l'eau dans la colonne qui provoquerait une absorption de l'acide chlorhydrique. Le débit du gaz porteur, mesuré à 20°C, est égal à 300 cm³ par minute.

III-2-C Analyse chromatographique des gaz corrosifs

Parmi le nombre assez élevé de phases stationnaires que nous avons essayées pour séparer des gaz, trois seulement ont pu être retenues. La comparaison des résultats obtenus avec chacune de ces phases dans des conditions opératoires déterminées est intéressante. D'autre part, l'étude de l'influence de la température sur la grandeur du volume de rétention va permettre de déterminer les valeurs des énergies d'absorption des gaz dans les solvants.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires, comme le n-hexane ou le n-heptane, ne permettent pas de séparer l'acide chlorhydrique d'avec le chlore, même à une température très basse. Par contre, les hydrocarbures aromatiques peuvent fournir d'excellentes phases stationnaires pour cette séparation. Les valeurs des temps de rétention relatifs, obtenus en choisissant comme unité de temps le temps de rétention du propane, permettent de comparer l'efficacité des trois phases stationnaires retenues (Tableau 13). Dans cet exemple, la température de la colonne est maintenue à -30°C, les autres conditions opératoires demeurant identiques à celles citées dans le paragraphe III-2-B-3. Nous avons présenté dans ce même tableau, les indices de rétention des quatre constituants.

TABLEAU 13

Temps de rétention relatifs et indices de rétention
des gaz corrosifs

	Propane	HCl	Cl ₂	Butane
Elastomère E 301	1	1,38	1,91	3,2
Méta-xylène	1	1,1	4,8	4,1
Toluène	1	1,69	5,23	4,31
Elastomère E 301	300	317	341	400
Méta-xylène	300	303	423	400
Toluène	300	320	428	400

On constate que la séparation du chlore et de l'acide chlorhydrique est assez nette surtout lorsque la phase stationnaire contient un hydrocarbure aromatique. D'autre part, on s'aperçoit que l'absorption du chlore et du butane par le méta-xylène est sensiblement identique à celle obtenue avec le toluène. On a représenté les tracés chromatographiques du chlore et de l'acide chlorhydrique d'une part (figure 13) et du propane et du butane d'autre part (figure 14), obtenus dans les deux cas avec la phase stationnaire contenant le méta-xylène à la température de -30°C . Si la séparation des pics est suffisante pour permettre une analyse, on doit convenir cependant que l'efficacité de la colonne n'est pas très élevée. En effet, si l'on exprime cette efficacité par le nombre de plateaux théoriques,

nous trouvons une quarantaine de plateaux pour le chlore. Mais ce fait, d'ailleurs peu gênant, se retrouve fréquemment lorsque l'on emploie un support de téflon doué d'une faible surface.

III-2-D Détermination des chaleurs de solution

L'étude de l'influence de la température sur le volume de rétention est très intéressante, car non seulement elle permet de déterminer la température adéquate pour la meilleure séparation, mais aussi parce qu'elle permet de déterminer la valeur de la chaleur de solution du gaz chromatographié dans le solvant. En effet, si l'on construit la droite représentant la variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue, la valeur de la pente de cette droite est liée à la chaleur de solution par la relation 3 (55-2) :

$$\Delta H = - R \frac{d \log_e V}{d \frac{1}{T}} + RT^2 \frac{d \log_e \rho}{dT} \quad (3)$$

dans laquelle :

R est la constante des gaz parfaits,

$\log_e V$ est le logarithme Népérien du volume de rétention du gaz considéré,

T est la température de la chromatographie exprimée en degrés Kelvin,

ρ est la masse volumique du solvant,

ΔH est l'enthalpie de solution du gaz dans le solvant.

Remarquons qu'il n'est pas absolument nécessaire d'exprimer le volume de rétention V en cm³ de gaz vecteur par gramme de

solvant comme le pratiquèrent bien des auteurs. En effet, ce volume V intervenant par son logarithme, le fait de diviser V par le poids de solvant revient simplement à faire subir une translation à la droite représentative de la variation de $\log_e V$ en fonction de $\frac{1}{T}$, et la valeur de ΔH qui est proportionnelle à la pente de cette droite, demeure inchangée (65-7) (56-3).

Les courbes 15, 16 et 17 représentent cette variation de $\log_e V$ en fonction de l'inverse de la température dans le cas où la chromatographie est réalisée successivement avec comme solvant l'élastomère E 301, le toluène et le méta-xylène. Les valeurs du second terme du deuxième membre de l'équation peuvent être négligées, la variation de la masse volumique de chacune des trois phases liquides en fonction de la température étant très faible.

On constate sur ces trois courbes que les points sont sensiblement alignés pour les cinq gaz. Dans le cas de l'air, la droite est parallèle à l'axe des abscisses, ce qui correspond à une énergie de solution nulle ; ce résultat peut s'expliquer par le fait que la température de l'élution est bien plus élevée que la température d'ébullition de l'air. L'aspect général de ces courbes permet, d'une façon qualitative, de prévoir la température optimale pour réaliser la séparation des gaz. On constate ainsi, dans le cas du propane et du butane, qu'un abaissement de la température d'élution améliore la séparation. Par contre, les conclusions sont bien plus nuancées lorsque l'on examine les droites relatives au chlore et à l'acide chlorhydrique. En effet, si dans le cas où le solvant est le méta-xylène, un abaissement de la température d'élution améliore la séparation, il en est tout autrement lorsque la phase stationnaire contient de l'élastomère E 301, et même du toluène.

Afin de réaliser une étude plus précise, nous avons calculé les valeurs des chaleurs de solution dans le cas des différentes phases stationnaires, et nous les avons comparées aux valeurs des chaleurs latentes d'ébullition des mêmes gaz (tableau 14). Ces chaleurs latentes d'ébullition ont été calculées à l'aide des monogrammes particuliers et des équations citées par Kern (50-1) et Watson (43-1) pour le chlore, le propane et le butane, et du monogramme généralisé de Kharbanda (55-3) pour le gaz chlorhydrique. Ces différentes énergies ont été déterminées dans le cas où la température d'élution ou de vaporisation est égale à -30°C et elles sont exprimées en calories par mole. Les valeurs regroupées dans le tableau 14 montrent que les énergies de solution des différents gaz dans les solvants sont du même ordre de grandeur que les valeurs de chaleurs latentes de vaporisation de ces gaz. Ces conclusions ressemblent un peu aux résultats obtenus antérieurement dans le cas du propane et du propène vis-à-vis du triisobutène (56-3).

TABLEAU 14

Chaleurs de solution et de vaporisation de gaz corrosifs

Solvant	Toluène calories/mole	Méta-xylène calories/mole	Elastomère calories/mole	Chaleur de vaporisation calories/mole
Butane	3.100	4.400	4.250	6.100
Propane	1.750	1.950	2.500	4.300
Chlore	4.100	4.750	2.900	4.650
HCl	4.800	2.600	3.200	3.000

Les résultats groupés dans le tableau 14 nous amènent à formuler différentes conclusions. D'une part, on constate que les chaleurs de solution du butane et du propane sont toujours inférieures aux valeurs de la chaleur latente de vaporisation. Le chlore présente une chaleur de solution du même ordre de grandeur que la chaleur de vaporisation dans le cas où le solvant est un hydrocarbure aromatique. Les résultats sont plus complexes dans le cas du gaz chlorhydrique puisque la chaleur de solution est particulièrement élevée avec une phase stationnaire contenant du toluène. De plus, les chaleurs de solution du chlore et de l'acide chlorhydrique sont notablement plus élevées lorsque la phase contient un hydrocarbure aromatique que lorsqu'elle contient un élastomère de silicones.

SECONDE PARTIE

THEORIES GENERALES DE LA SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE
ET DE LA PROPAGATION DU GAZ VECTEUR

I - THEORIES GENERALES

=====

Après avoir défini dans le premier chapitre les principes généraux de la chromatographie et la terminologie qui est employée, nous examinons dans les deux chapitres suivants la théorie des plateaux théoriques et la théorie cinétique de Van Deemter. Nous pourrions ensuite aborder l'étude de la répartition de la pression et de la vitesse du gaz vecteur dans le quatrième chapitre et de son influence sur le volume de rétention des constituants élués. Ces calculs généraux, dont la plupart sont d'ailleurs originaux et dont le développement et l'application feront l'objet de travaux futurs, nous serviront de base pour l'élaboration de la théorie de la chromatographie avec variation de débit du gaz vecteur et de la théorie de la chromatographie avec retour inverse des gaz (backflushing).

I-1 INTRODUCTION GENERALE

Les phénomènes qui interviennent dans une colonne de chromatographie, tels que les équilibres d'adsorption ou d'absorption qui se réalisent, le transfert de masse entre les deux phases, la diffusion et la convection, peuvent être représentés d'une façon plus ou moins précise par des relations mathématiques. Dans ce but, la colonne de chromatographie peut être considérée comme un milieu homogène de telle sorte que le phénomène principal, à savoir l'élution du composé analysé, soit exprimé dans un espace à une dimension par une équation différentielle. Les autres phénomènes intervenant à l'échelle microscopique, peuvent alors être assimilés à des perturbations qui se superposent au phénomène principal.

Une étude générale et exacte de la chromatographie conduit à des développements mathématiques fort compliqués. En introduisant des hypothèses simplificatrices, il est possible d'obtenir différentes théories valables dans un domaine plus restreint, mais qui permettent cependant d'expliquer l'élution des bandes de soluté dans la colonne et la dispersion de ces bandes.

I-1-A Principe et terminologie

I-1-A-1 Coefficient de partage

Lorsque l'on introduit à l'entrée de la colonne un soluté en phase vapeur, il est transporté par le gaz vecteur et en chaque point de la colonne s'établit un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le coefficient de partage K représente alors le rapport : (4)

$$(4) \quad k = \frac{\text{Poids de vapeur par unité de volume de phase stationnaire}}{\text{Poids de vapeur par unité de volume de phase mobile}}$$

I-1-A-2 Volumes de rétention

Nous avons représenté sur la figure 18 le chromatogramme d'un constituant, appelé aussi diagramme ou courbe d'élution. Sur l'axe horizontal est porté le temps, et comme le débit de gaz vecteur et la vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur sont constants, cet axe peut représenter aussi le volume du gaz vecteur écoulé. Sur l'axe vertical

est portée la concentration du soluté dans le gaz vecteur, cette concentration étant exprimée d'une façon curieuse mais commode en millivolts de l'enregistreur.

Lorsque au point I, au temps zéro, la substance est injectée, la ligne de base est maintenue horizontale jusqu'au point O où apparaît le pic de l'air qui n'est pas absorbé par la phase stationnaire. Le volume du gaz vecteur écoulé entre ces points I et O représente le hold up de la colonne et il est appelé le volume mort de la colonne. Après un certain temps, le soluté émerge de la colonne suivant un régime de concentration idéalement gaussien et l'on nomme volume de rétention la quantité de gaz vecteur écoulée dans la colonne depuis l'entrée du soluté en I jusqu'à sa sortie en G. Le volume de gaz écoulé entre les points O et G est appelé le volume de rétention apparent ou encore le volume de rétention apparent du constituant. Les volumes écoulés entre OA et OB sont appelés les volumes de rétention apparent initial et final.

Enfin, A et B étant les intersections de la ligne de base avec les deux tangentes aux points d'inflexion du pic, la longueur AB représente la largeur w du pic à la base et EF la largeur du pic à mi-hauteur w_h .

I-1-B Les isothermes de distribution et leur influence sur la forme des pics

Une séparation par la chromatographie en phase gazeuse est basée sur la distribution du soluté entre les deux phases, la phase mobile et la phase stationnaire. Le rapport entre la concentration dans chacune de

ces phases est défini par le coefficient de partage K (relation 4). Remarquons que ce coefficient est une quantité sans dimension lorsque la phase stationnaire est liquide pour une chromatographie d'absorption. Cependant, dans le cas de la chromatographie d'adsorption, l'adsorbant n'étant pas homogène, on exprime au numérateur de la relation 4, la concentration du soluté par unité de poids d'adsorbant, et le coefficient de partage présente la même équation aux dimensions que l'inverse d'une masse volumique.

Le coefficient de partage peut être indépendant de la concentration du constituant dissous, ou il peut varier avec cette concentration. Ainsi, on a représenté sur la figure 19 les isothermes de distribution de trois types différents de solutés sur la même phase stationnaire. Dans le premier cas, où la valeur de K est constante, l'isotherme est linéaire et dans les deux autres cas, lorsque K varie, l'isotherme est non-linéaire. En chromatographie de partage, les isothermes sont souvent linéaires, alors qu'ils sont non-linéaires dans le cas de la chromatographie d'adsorption.

1-1-C Concept du plateau théorique

On assimile généralement une colonne de chromatographie à une colonne contenant un très grand nombre de plateaux sur lesquels la phase gazeuse mobile échange avec la phase liquide qui y est fixée les substances à séparer. On rapproche même le plus souvent les phénomènes qui s'y passent à ceux dont les colonnes à distiller sont le siège. On doit remarquer que cette assimilation est assez grossière et qu'elle ne correspond pas à la réalité. En effet, dans la colonne à distiller, il n'y a généralement pas de tiers corps entraîneur non condensable, comme c'est le cas dans la colonne

de chromatographie. Enfin et surtout, il n'existe aucun reflux dans la colonne de chromatographie, alors que ce reflux est l'élément essentiel de la rectification qui seule permet la séparation par son action de condensation partielle et de lavage à contre-courant.

Ainsi, dans le cas de la distillation, le processus à contre-courant a lieu dans un nombre d'étages déterminé, chacun d'eux constituant une étape élémentaire dans laquelle l'équilibre est établi entre les phases qui sont ensuite séparées. Un tel étage est appelé un plateau théorique. Dans le cas de la chromatographie, le plateau est défini comme étant la tranche de colonne dont l'épaisseur est telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue. Cette épaisseur est appelée hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) et elle est supposée constante tout le long de la colonne.

I-1-D Classification des théories de la chromatographie

Les théories simplifiées de la chromatographie peuvent être classées selon la manière préconisée par Van Deemter (56-4) en considérant les deux critères que sont la linéarité de l'isotherme de distribution, et l'idéalité de l'échange entre les deux phases de la colonne. Dans le cas de la chromatographie idéale, le phénomène d'échange du soluté entre les deux phases est thermodynamiquement réversible : l'équilibre est immédiat grâce au coefficient de transfert de masse infiniment élevé ; enfin, la diffusion longitudinale peut être négligée. Ces trois hypothèses ne peuvent pas être faites dans le cas de la chromatographie non idéale.

Les quatre théories obtenues en combinant les deux critères peuvent alors être classées (tableau 15).

TABLEAU 15

Classification des théories de la chromatographie

Nature de l'isotherme	Chromatographie idéale	Chromatographie non idéale
Linéaire	Chromatographie idéale linéaire	Chromatographie non idéale linéaire
Non-linéaire	Chromatographie idéale non-linéaire	Chromatographie non idéale non-linéaire

I-2 THEORIES DE LA CHROMATOGRAPHIE IDEALE

I-2-A Chromatographie idéale linéaire

La chromatographie idéale linéaire représentant le cas le plus simple a été traité en 1940 par Wilson (40-1). Lorsque le soluté est introduit dans la colonne, il se produit un équilibre entre la fraction de soluté X_l dissoute (ou adsorbée) dans la phase stationnaire et la fraction du soluté X_g qui se trouve dans le gaz vecteur. Ce fait peut être exprimé aussi

en disant que X_g représente la probabilité de présence d'une molécule de soluté dans la phase gazeuse. Par suite, durant un temps déterminé, une molécule de soluté ne peut être transportée par le gaz vecteur que pendant une fraction X_g de ce temps et la vitesse d'élution du soluté est égale à la vitesse du gaz vecteur multipliée par la fraction X_g . Ainsi, le volume de rétention d'un soluté dépend seulement du coefficient de partage K et des quantités des deux phases présentes dans la colonne.

D'autre part, la linéarité de la chromatographie, c'est-à-dire la constance de X_g avec la concentration en soluté, explique le fait que la vitesse d'élution d'un pic ne dépend pas de la concentration. Ainsi, toutes les molécules de soluté d'un pic sont animées avec la même vitesse, et la forme du pic n'est pas modifiée au cours de l'élution.

L'étude de la séparation de deux solutés A et B est particulièrement aisée. En effet, si le produit B est absorbé de façon plus intense que le produit A par la phase stationnaire, la phase mobile contiendra une plus grande quantité du produit A. Ainsi, dès l'injection, il existe une petite partie de la colonne où le produit A est pur. D'autre part, la vitesse d'élution du soluté A est plus grande que celle du soluté B, et la séparation des deux constituants pourra être réalisée si la longueur de la colonne est suffisante.

Si l'unité de longueur de la colonne contient G_l grammes de solvant et V_g centimètres cubes de gaz, la quantité Q de soluté contenue dans cette portion est donnée par la relation 5 :

$$Q = G_l \cdot C_l + V_g \cdot C_g \quad (5)$$

dans laquelle :

C_g et C_l représentent les concentrations du soluté dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. L'apport du volume ΔV de gaz dans la phase mobile provoque un déplacement Δx du pic. L'équation de la conservation de la masse de soluté en pensant que la quantité $Q \cdot \Delta x$ de soluté doit être égale à la quantité $C_g \cdot \Delta V$, s'écrit alors :

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \frac{C_g}{Q} \quad (6)$$

ou encore en tenant compte de la relation (5) :

$$\frac{\Delta x}{\Delta V} = \left(V_g + C_l \cdot \frac{C_l}{C_g} \right)^{-1} \quad (7)$$

On utilise souvent le rapport de la vitesse d'élution d'un soluté à celle d'un gaz non absorbé comme l'air, ce rapport étant d'ailleurs appelé le facteur de séparation R_F par Martin (44-1).

$$R_F = \frac{\Delta x}{\Delta V} \bigg/ \left(\frac{\Delta x}{\Delta V} \right)_{\text{air}} \quad (8)$$

L'équation 8 s'écrit alors en remplaçant le numérateur et le dénominateur du second membre par leur valeur donnée par la relation 7 :

$$R_F = \left(1 + \frac{G_l}{V_g} \cdot \frac{C_l}{C_g} \right)^{-1} \quad (9)$$

1-2-B Chromatographie idéale non-linéaire

Ce cas, particulièrement important puisqu'il correspond à la chromatographie d'adsorption en phase liquide, a été étudié par Wilson (40-1) et par De Vault (43-2). La caractéristique essentielle, en dehors de l'idéalité est la non-linéarité de la chromatographie, c'est-à-dire que le rapport des concentrations du soluté dans la phase gazeuse et dans la phase liquide n'est pas constant. Le rapport $\frac{C_l}{C_g}$ décroît lorsque la valeur de C_g croît, à cause de la saturation qui apparaît sur la phase stationnaire. Il en résulte que les zones de haute concentration en soluté se déplaceront plus rapidement dans la colonne que les zones de concentration plus faible. Par suite, la forme d'un pic évolue au fur et à mesure de l'élution, en devenant de plus en plus asymétrique et en présentant un front très abrupt suivi d'une traînée (figures 20 et 21).

1-2-C Chromatographie non-idéale et linéaire

La chromatographie étant à la fois linéaire et non-idéale, le mécanisme de l'élution peut être analysé approximativement en superposant aux résultats obtenus dans le cas de la chromatographie idéale linéaire (chapitre 1-2-A) les phénomènes dûs à la non-idéalité de la chromatographie. Ainsi, grâce aux effets de la diffusion longitudinale, la bande de soluté s'élargit en traversant la colonne, et le pic présente la forme d'une courbe de Gauss.

Ce cas est d'une importance particulière car il correspond à celui de la chromatographie de partage, que ce soit en phase gazeuse ou en

phase liquide, lorsque la linéarité est réalisée. La théorie correspondante peut être élaborée de deux manières différentes.

La première manière consiste à considérer la colonne de chromatographie comme un milieu discontinu analogue à une colonne de distillation, contenant une grande quantité de plateaux théoriques. La théorie obtenue est appelée pour cela la théorie des plateaux et elle a été élaborée en 1941 par Martin et Synge (41-1), puis reprise et modifiée quelque peu par Mayer et Tompkins (47-1) et par Glueckauf (55-4).

Dans la seconde méthode, très fructueuse elle aussi, la colonne est considérée comme un milieu homogène dans lequel les phénomènes de transfert de masse et de la diffusion sont examinés et comptabilisés. Cette théorie a été élaborée par Lapidus et Amundson (52-2), par Glueckauf (54-1), par Tunitskii (54-2), Giddings et Eyring (55-5) et enfin par Van Deemter, Zinderweg et Klinkenberg (56-4).

1-2-D Chromatographie non-idéale non-linéaire

Dans ce cas, les bandes d'élution sont diffuses à cause de la chromatographie non-idéale et distinctement asymétrique à cause de la non-linéarité. La chromatographie d'adsorption en phase gazeuse appartient à ce type. La théorie a été élaborée par Klinkenberg et Sjenitzer (56-5), et les calculs mathématiques se révèlent particulièrement complexes.

I-3 CHROMATOGRAPHIE NON-IDEALE LINEAIRE :

THEORIE DES PLATEAUX

I-3-A Distribution dans le cas d'un débit intermittent

Dans le cas particulier où le gaz vecteur parcourt la colonne d'une façon intermittente, la distribution du soluté a été étudiée par Craig (44-2). La quantité de soluté contenue dans chaque plateau peut alors se calculer aisément en développant un binôme dont l'exposant est égal au nombre de plateaux. Il faut remarquer que si la répartition obtenue est discontinue lorsque le nombre de plateaux est faible, cette discontinuité tend à disparaître lorsque croît le nombre de plateaux, et la courbe en escaliers tend à devenir une courbe de Gauss.

I-3-B Distribution dans le cas d'un débit continu de gaz vecteur

Au contraire du cas précédent, étudié par Craig, nous aurons dans ce cas, étudié particulièrement par Glueckauf (55-4) et par Klinkenberg et Sjenitzer (56-5), un débit de gaz vecteur constant.

Supposons que la colonne de chromatographie soit divisée en $(p + 1)$ plateaux identiques, et considérons les trois derniers plateaux successifs (figure 24) de la série. Lorsque le soluté est introduit dans le plateau 0 au moment de l'injection, une partie de celui-ci se dissout dans la phase liquide présente, et le restant se trouve dilué dans la phase gazeuse.

Le gaz vecteur, insoluble dans la phase liquide, transporte alors les vapeurs du soluté de plateaux en plateaux.

Avant de commencer le calcul, trois hypothèses doivent être faites :

1) Durant toutes les opérations, le volume de la phase gazeuse V_g et le volume de la phase liquide V_l , sont identiques pour tous les plateaux et demeurent constants.

2) Chaque plateau travaille comme un plateau théorique idéal, et les deux phases sont toujours en équilibre.

3) Cet équilibre entre la concentration du soluté $X_{(l,p)}$ dans la phase liquide et la concentration du soluté $X_{(g,p)}$ dans la phase gazeuse, à l'intérieur du plateau p, est défini par la relation (4) déjà précisée :

$$X_{(l,p)} = k \cdot X_{(g,p)} \quad (4)$$

k étant la constante d'équilibre du soluté et cette constance est due à la linéarité de l'isotherme.

Considérons un volume d V de gaz passant de l'étage (p-1) à l'étage (p). Il entraîne avec lui la quantité $X_{(g, (p-1))} \cdot d V$ de soluté. Ce volume d V déplace alors le même volume de gaz qui se trouvait auparavant en p et provoque ainsi le départ du plateau p de la quantité $X_{(g,p)} \cdot d V$ de soluté. Les concentrations du soluté dans la phase gazeuse

des plateaux (p-1) et p étant différentes, la quantité de soluté dans le plateau p a donc varié de $V_l \cdot dX_{(l,p)}$ dans la phase liquide et de $V_g \cdot dX_{(g,p)}$ dans la phase gazeuse. La conservation de la masse de soluté dans le plateau p permet alors d'écrire la relation (10) :

$$\left[X_{(g,p-1)} - X_{(g,p)} \right] dV = V_g \cdot dX_{(g,p)} + V_l \cdot dX_{(l,p)} \quad (10)$$

En remplaçant dans cette équation $X_{(l,p)}$ par sa valeur fournie tirée de la relation (4), on obtient l'équation différentielle fondamentale (11) :

$$\frac{dX_{(g,p)}}{dV} = \frac{X_{(g,p-1)} - X_{(g,p)}}{V_g + k \cdot V_l} \quad (11)$$

Au moment de l'injection du soluté dans le plateau 0, le soluté est présent uniquement dans ce plateau, et les concentrations du soluté dans chacune des deux phases sont respectivement égales à $X_{(g,0)}$ et $X_{(l,0)}$. L'intégration de l'équation (11), en tenant compte de cette dernière hypothèse supplémentaire qui n'est d'ailleurs qu'une conséquence de la propriété des plateaux théoriques, permet d'écrire l'équation (12) appelée souvent équation de Poisson :

$$X_{(g,p)} = X_{(g,0)} \frac{e^{-v} \cdot v^p}{p!} \quad (12)$$

dans laquelle v est définie par la relation 13

$$v = \frac{V}{V_g + k \cdot V_l} \quad (13)$$

En considérant la quantité injectée de soluté dans le premier plateau, et en pensant à la relation (4), on obtient l'égalité (14) :

$$V_g \cdot X_{(g,o)} + V_l \cdot X_{(l,o)} = X_{(g,o)} (V_g + k \cdot V_l) \quad (14)$$

dans laquelle apparaît le terme $V_g + k \cdot V_l$. Ce terme représente le volume de colonne contenant dans la phase gazeuse une quantité de soluté égale à la quantité injectée et il est appelé le volume d'un plateau effectif.

Ainsi, il est possible à l'aide de l'équation (12), de déterminer dans chaque plateau la concentration de la phase gazeuse en soluté lorsqu'un volume v défini par la relation (13) a traversé la colonne. Nous avons reproduit sur la figure 25 la courbe représentant la variation du rapport des concentrations en soluté dans les phases gazeuses $\frac{X_{(g,p)}}{X_{(g,o)}}$ en fonction du volume v , et ceci pour quatre valeurs croissantes de p (59-1). La famille de courbes obtenues présente un maximum et deux points d'inflexion, sauf la courbe correspondant à p , nul qui n'en possède qu'un seul. Le maximum du pic est situé lorsque les valeurs de v et de p sont égales, la position des points d'inflexion et des intersections des tangentes en ces points avec l'axe horizontal

et la largeur des pics sont définies par le groupe de relations suivantes :

$$\text{maximum du pic } v_R = p \text{ et } \frac{X(g,p)}{X(g,0)} = \frac{e^{-p \cdot p}}{p!} \quad (15)$$

$$\text{points d'inflexion } v = p \pm \sqrt{p} \quad v = p \pm \sqrt{p} \quad (16)$$

intersections des tangentes aux points d'inflexion avec l'axe horizontal :

$$v = p + 1 \pm 2\sqrt{p} \quad v = p + 1 \pm 2\sqrt{p} \quad (17)$$

$$\text{largeur du pic : } w = 4\sqrt{p} \quad w = 4\sqrt{p} \quad (18)$$

L'équation (15) signifie que le maximum de la courbe d'élution, appelé communément le sommet du pic, apparaît lorsque la colonne a été traversée par un volume de gaz vecteur v (nommé V_R) égal à p fois le volume d'un plateau effectif.

En effet, l'équation (13) peut s'écrire aussi :

$$V_R = p \left[V_g + k \cdot V_l \right] \quad (19)$$

Lorsque p a une valeur importante, le terme $p \cdot V_g$ représente le hold-up gazeux de la colonne et $p \cdot V_l$ en représente le hold-up liquide. Le volume de rétention apparent défini auparavant (Seconde Partie I-1-A-2) apparaît alors dans l'équation (20) :

$$V_R - p \cdot V_g = k \cdot p V_l \quad (20)$$

D'autre part, les volumes de rétention initial et final sont calculés aisément en retranchant ou en ajoutant la valeur $2 \sqrt{p}$ au volume de rétention V_R .

I-3-C Calcul du nombre de plateaux théoriques

A l'aide des équations obtenues dans le précédent chapitre, il est aisé de calculer le nombre de plateaux théoriques lorsque l'on connaît la courbe d'élution. La valeur du volume v pour le maximum du pic est égale à p , d'après l'équation (15) et la largeur du pic est définie par l'équation (18) dans le même système d'unités.

$$v_R = p \quad (15) \quad \text{et} \quad w = 4 \sqrt{p} \quad (18)$$

On obtient alors pour le nombre de plateaux théoriques la relation (21) :

$$p = \left[4 \frac{v_R}{w} \right]^2 \quad (21)$$

I-3-D Considérations sur la théorie des plateaux

L'équation de la courbe d'élution d'un soluté est une équation de Poisson. Cependant, pour de grandes valeurs de p , cette distribution peut être assimilée à une répartition gaussienne (55-4) (56-5).

D'autre part, nous devons remarquer que des auteurs (59-9), utilisant une comparaison avec la distillation et l'entraînement par

la vapeur d'eau de solutions diluées (35-1) (42-1) (53-1) ont élaboré une théorie dont les résultats correspondent aux résultats obtenus par les premiers chercheurs, Martin, Synge (41-1) James (52-3).

Parmi les difficultés qui limitent la validité de la théorie des plateaux, on s'aperçoit en premier lieu qu'il est difficile d'injecter la quantité de soluté juste nécessaire pour remplir le premier plateau. Le plus souvent, la quantité de soluté est beaucoup plus grande, un plus grand nombre de plateaux est nécessaire pour le contenir, et le pic est considérablement élargi.

De plus, lorsque la concentration du soluté est élevée, l'isotherme de distribution n'est plus linéaire, et le pic est dissymétrique et présente une trainée. En ce cas, le sommet du pic ne saurait représenter la mesure exacte du volume de rétention. Par contre, lorsque l'isotherme de distribution est linéaire, ou a sa concavité tournée vers les valeurs négatives, la quantité de l'échantillon injecté n'influe pas sur la valeur du volume de rétention final. Ce fait peut se comprendre si l'on pense que ce dernier volume est le volume de gaz nécessaire pour évacuer le soluté du premier plateau. Au contraire, lorsque l'isotherme de distribution du soluté est du type 3, ou lorsque la volatilisation du soluté n'est pas instantanée, il est préférable de mesurer le volume de rétention initial beaucoup plus constant dans ces cas (55-6).

D'une façon générale, le problème de l'élution d'échantillons de soluté importants est très délicat (56-4) (54-1) et les études entreprises pour le résoudre ont montré que le facteur essentiel était le temps d'injection du soluté. Ainsi, dans le cas d'une colonne contenant un nombre

important de plateaux, alimentée en soluté d'une façon assez rapide, la largeur du pic est indépendante de la vitesse d'injection. Et si le volume de l'échantillon n'excède pas la valeur de $0,5 \sqrt{p} [V_g + k \cdot V_l]$, la largeur du pic n'est pas modifiée. Phillips (55-2) étudia lui aussi l'effet de volume de l'échantillon sur le nombre de plateaux théoriques et il trouva une relation linéaire entre ce volume et l'inverse du nombre de plateaux. Pour déterminer le nombre de plateaux théoriques exact, il est possible alors de mesurer le nombre pour différentes valeurs du volume injecté et de calculer par extrapolation le nombre maximal de plateaux obtenu lorsque le volume de l'échantillon est nul.

I-4 SEPARATION DE DEUX PICS EN CHROMATOGRAPHIE

I-4-A Cas particulier de la chromatographie idéale linéaire

En chromatographie en phase gazeuse, deux solutés sont séparables si leurs volatilités ou leurs coefficients de partage sont suffisamment différents. Pour deux solutés A et B, de coefficients de partage égaux à k_A et k_B , le rapport $\frac{k_A}{k_B}$ est appelé le facteur de séparation ou encore la volatilité relative, et est noté $\alpha_{A,B}$ (59-1). On comprend aisément que la séparation des deux pics sera d'autant plus aisée que le facteur de séparation sera grand.

En chromatographie idéale linéaire, les calculs concernant la séparation des pics sont particulièrement simples. Ainsi, lorsque le mélange des solutés A et B est introduit à l'entrée de la colonne, chacun

des deux occupe un espace dont la largeur est égale respectivement à w_A et w_B . La séparation est donc complète lorsque les deux bandes sont l'une à côté de l'autre, c'est-à-dire lorsque la distance de leurs centres est égale à $\frac{1}{2} (W_A + W_B)$ (figure 26) ce qui peut s'écrire par la relation (22) :

$$V_{RB} - V_{RA} = \frac{1}{2} (W_A + W_B) \quad (22)$$

dans laquelle V_{RB} et V_{RA} représentent les volumes de rétention des solutés B et A. En rappelant (2ème Partie - I-2-A) que le volume de rétention est inversement proportionnel au coefficient de partage,

$$V_{RB} = \frac{K}{k_B} \quad V_{RA} = \frac{K}{k_A} \quad (23)$$

et que la longueur de la colonne nécessaire pour la séparation est égale au volume de rétention du soluté B, on a pour la constante K la valeur :

$$K = k_B \cdot \text{Longueur de la colonne} \quad (24)$$

L'équation (22) permet alors en remplaçant les termes du premier membre par leur valeur dans les équations (23) et (24) de relier la longueur que doit avoir la colonne pour séparer les solutés A et B, à leurs coefficients de partage, et à la largeur des bandes de chacun d'eux (équation 25) :

$$\text{Longueur de la colonne} = \frac{1}{2} (W_A + W_B) \frac{k_A}{k_A - k_B} \quad (25)$$

I-4-B Cas de la chromatographie non-idéale linéaire

Dans le cas de la chromatographie non-idéale linéaire, le problème de la séparation est bien plus difficile que dans le cas précédent à cause de l'élargissement des pics.

D'une façon qualitative, le problème peut toujours trouver une solution, cette solution étant ensuite plus ou moins facile à réaliser. En effet, d'après l'équation (18) l'élargissement d'un pic est proportionnel à la racine carrée du nombre de plateaux théoriques et est par suite approximativement proportionnel à la racine carrée de la longueur de cette colonne, si l'on admet que la longueur de la colonne influe très peu sur la longueur d'un plateau théorique. Par contre, d'après l'équation (22) et surtout l'équation (25), la distance comprise entre le centre de deux pics est proportionnelle à la longueur de la colonne. Ainsi, on comprend qu'avec une valeur de la volatilité relative différente de l'unité, il soit possible de trouver une longueur de colonne permettant de réaliser la séparation projetée. Cependant, l'élargissement des pics rend impossible la séparation complète de deux pics et le problème qui se pose est de calculer la longueur d'une colonne permettant une séparation avec un pourcentage donné d'impuretés dans chaque pic.

La théorie de la séparation a été élaborée par Van Deemter (56-4) dans le cas de deux substances en quantités équimoléculaires et par Glueckauf (55-4) dans le cas général où les quantités sont quelconques. Nous avons représenté sur la figure 27 la courbe d'élution des deux substances A et B, chaque pic contenant m_A et m_B moles de ces constituants. La pureté de chaque constituant dépend de la façon dont on coupe les deux pics et dans notre cas, la quantité Δm_B qui est l'impureté dans A, et Δm_A qui est l'impureté dans B, sont choisies de telle sorte que les concentrations relatives des impuretés η_A et η_B soient égales dans les deux pics, ce qui peut s'écrire :

$$\eta_A = \frac{\Delta m_B}{m_A - \Delta m_A} = \eta_B = \frac{\Delta m_A}{m_B - \Delta m_B} \quad (26)$$

Dans les cas assez favorables de séparation, Δm_B est très inférieur à m_B , et il en est de même pour le soluté A, et l'équation (26) se simplifie :

$$\eta_A = \eta_B = \frac{\Delta m_B}{m_A} = \frac{\Delta m_A}{m_B} \quad (27)$$

De plus, il est possible de faire une seconde approximation pour la valeur du maximum de la courbe d'élution :

$$\frac{e^{-p} \cdot p^p}{p!} = \left(2\pi p\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Et chaque point de la courbe d'élution est donné par la relation (29) :

$$x_p = \frac{e^{-v} \cdot v^p}{p!} = \left(2\pi p\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{p-v} \left(\frac{v}{p}\right)^p \quad (29)$$

Sur le pic, la valeur de v est peu différente de celle de p (relation 17) et en utilisant les développements limités et en conservant le premier terme du développement pour l'équation (29), celle-ci devient alors :

$$x_p = \left(2\pi p\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-(v-p)^2}{2p}\right) \quad (30)$$

L'intégration de l'équation (30) réalisée par Glueckauf (55-4) permet de calculer les valeurs de m_A et Δm_A :

$$\eta = \frac{2 m_A \cdot m_B}{m_A^2 + m_B^2} \left[0,5 - \int_0^{f(n,\alpha) - \frac{1}{2} t^2} \frac{1}{e} \cdot dt \right] \quad (31)$$

dans laquelle :

$$\int_0^{f(n,\alpha)} e^{-\frac{1}{2}t^2} \cdot dt = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot f \cdot \text{er} \left[f(n,\alpha) \right] \quad (32)$$

er f étant la fonction d'erreur, et :

$$f(n,\alpha) = \sqrt{n} \left(\frac{1}{\alpha^4} - \alpha^{-\frac{1}{4}} \right) \quad (33)$$

En fait, pour calculer le nombre de plateaux théoriques d'une colonne capable de réaliser une séparation déterminée, avec un facteur de séparation α , il est beaucoup plus commode d'utiliser la variation linéaire entre le logarithme du nombre de plateaux et le logarithme de la probabilité (figure 28) reproduction de courbe originale de Glueckauf (55-4).

1-5 THEORIE DE VAN DEEMTER

Comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents (Seconde Partie - 1-3 et 1-4), le concept du plateau théorique est fructueux, puisqu'il a permis d'expliquer le phénomène de l'élargissement des bandes de soluté au fur et à mesure de son élution. Cependant, il est aussi une autre voie permettant d'expliquer ce phénomène, celle qui examine le problème sous l'angle de la cinétique. La théorie précédente a fourni les équations permettant de calculer le nombre de plateaux théoriques et par suite la valeur de HEPT, et le but de cette

nouvelle théorie sera de relier cette valeur obtenue par la mesure et le calcul, aux différents facteurs qui peuvent intervenir en chromatographie

Dans le cas de la chromatographie idéale linéaire, il ne se produisait aucun élargissement des bandes et ce fait résultait de la réalisation de quatre conditions :

- 1) la proportion des deux phases est constante en tout point de la colonne,
- 2) le débit de la phase mobile est uniforme,
- 3) la diffusion moléculaire du soluté dans la direction longitudinale ne produit pas dans les deux phases,
- 4) l'équilibre du soluté dans les deux phases est instantanée, l'isotherme est linéaire.

Examinons dans le cas de la chromatographie non-idéale comment peuvent être remplies ces quatre conditions. La première condition est remplie lorsque la colonne est préparée avec soin. La seconde ne l'est pas puisque le gradient de pression du gaz vecteur entraîne une augmentation de la vitesse linéaire de ce gaz au fur et à mesure qu'il traverse la colonne. Mais ce phénomène affecte toutes les molécules de soluté de la même façon et par suite ne doit pas provoquer un élargissement de la bande. Cependant, la présence des grains du support laissent libres de nombreux chemins pour les molécules de gaz. Ces chemins peuvent avoir une orientation et une longueur très diverses, et le résultat est que la vitesse du gaz ne comporte

pas uniquement une composante axiale, mais aussi d'autres composantes dont l'importance dépend de la dimension des particules. Ces effets ont pour conséquence un allongement du temps de résidence du gaz vecteur et du soluté dans la colonne et par suite un abaissement de la hauteur et un élargissement du pic du soluté. Ce phénomène est ainsi appelé diffusion tourbillonnaire.

Si l'on examine la troisième condition, on constate que la diffusion moléculaire des molécules de soluté est un phénomène important qui s'ajoute aux effets de la convection forcée du soluté par le gaz vecteur, et qui tend par suite à élargir les bandes de soluté. La quatrième condition requiert un équilibre instantané entre les deux phases, c'est-à-dire une valeur infinie du transfert de masse entre celles-ci. Malgré la faible épaisseur du film de solvant déposé sur le support, le transfert de masse de soluté présente une valeur finie et ce fait constitue le troisième facteur important provoquant l'élargissement des bandes.

1-5-A Diffusion longitudinale effective

Dans une colonne traversée par un débit de gaz assez bien distribué, il existe toujours des irrégularités dans le transport des molécules que l'on attribue à la diffusion tourbillonnaire. Ces phénomènes, de caractère statistique, se produisent dans des domaines dont les dimensions sont comprises entre la valeur du diamètre des grains et celle du diamètre de la colonne. Il est habituel (59-1) de relier le coefficient de diffusion tourbillonnaire E au diamètre des particules d du support, à la vitesse linéaire du gaz vecteur U avec l'aide du paramètre sans dimension λ :

$$E = \lambda \cdot u \cdot d_p \quad (34)$$

Ce paramètre λ , indépendant de U et de d_p , peut servir de mesure de l'irrégularité du remplissage de la colonne par la phase stationnaire.

Ainsi, sa valeur varie de 1 pour les grains compris entre 20 et 40 mesh (0,8 à 0,5 mm), à 8 pour les grains compris entre 200 et 400 mesh (0,07 à 0,04 mm), montrant bien par là, la difficulté d'entasser régulièrement les petits grains (56-5).

La diffusion longitudinale effective D_{eff} est définie par la relation (35) dans laquelle γ est un facteur de correction pour tenir compte de la tortuosité des espaces vides intergranulaires, et D_g est le coefficient de diffusion moléculaire.

$$D_{eff} = \gamma \cdot D_g + \lambda \cdot u \cdot d_p \quad (35)$$

1-5-B Valeur finie du transfert de masse

Dans le dédale des pores qui traversent chaque grain, la répartition du solvant peut être représentée d'une façon statistique. Ainsi, les pores étroits sont remplis par la phase liquide, tandis que les pores plus larges sont libres et peuvent être traversés par les molécules de gaz (figure 29). Ce fait avait été étudié par nous-mêmes dans le cas de l'imprégnation de silice-alumines en grains dans des solutions aqueuses de nitrate de nickel, et surtout dans le cas de l'évaporation de la solution (63-11) (60-15) aqueuse au cours du séchage des catalyseurs formés.

Durant le transfert de masse entre les phases, les molécules du soluté doivent traverser par diffusion la distance d_{gaz} dans les pores remplis de gaz pour approcher la surface du liquide. Cette distance est du même ordre de grandeur que le diamètre des grains. Dans la phase liquide, la distance d_{liq} traversée par le soluté par diffusion est statistiquement égale à l'épaisseur du film liquide. Et les temps nécessaires par les molécules de soluté pour traverser ces distances sont donnés par l'équation de la diffusion de Einstein :

$$T_{\text{gaz}} = \frac{d_{\text{gaz}}^2}{2D_{\text{gaz}}} \qquad T_{\text{liq}} = \frac{d_{\text{liq}}^2}{2D_{\text{liq}}} \qquad (36)$$

D'une façon générale, le temps correspondant à la diffusion dans la phase gazeuse est de 10.000 à 100.000 fois plus court que celui correspondant à la phase liquide.

I-5-C Equation de Van Deemter

L'étude de l'équilibre doit faire intervenir le temps de diffusion du soluté dans la phase liquide, la vitesse linéaire du gaz et la répartition du soluté entre les phases. Deux méthodes différentes ont été employées pour résoudre ce problème.

La première méthode est celle de Klinkenberg et Sjenitzer (56-5), qui utilisant le calcul statistique, étudient la contribution des différents facteurs qui provoquent l'élargissement des bandes.

La seconde méthode, plus connue sans doute mais dont les résultats coïncident avec la méthode précédente, est celle suivie par Van Deemter, Zuiderweg et Klinkenberg (56-4), qui est d'ailleurs un développement d'une théorie élaborée par Glueckauf (54-1). Le principe de la méthode consiste à représenter les effets de la diffusion par deux équations différentielles obtenues en considérant la conservation de la masse du soluté dans chacune des deux phases, et à comparer ensuite ces résultats avec les résultats obtenus par la théorie des plateaux théoriques et la relation finale permettra alors de relier la valeur de l'HEPT aux différents facteurs dûs à la diffusion.

Nous avons schématisé sur la figure 30 une portion de la colonne contenant les deux phases et nous avons fait figurer les différents facteurs responsables du transport du soluté. La quantité de soluté entraînée par la diffusion longitudinale est égale à $D_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_g}{\partial x}$ et la variation de concentration due à ce facteur est proportionnelle à $D_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2}$ pendant un temps dt . La quantité de soluté transportée par convection est proportionnelle à $U \cdot C_g$ et celle transférée d'une phase à l'autre est proportionnelle à $(C_l/k - C_g)$.

La conservation de la masse de soluté dans la phase gazeuse permet alors d'écrire la première équation (37) :

$$F_g \cdot \frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{\text{eff}} \cdot F_g \cdot \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - u \cdot F_g \cdot \frac{\partial C_g}{\partial x} + r \left(\frac{C_l}{k} - C_g \right) \quad (37)$$

et dans la phase liquide la deuxième équation (38) :

$$F_l \cdot \frac{\partial C_l}{\partial t} = r(C_g - \frac{C_l}{k}) \quad (38)$$

dans lesquelles :

F_l et F_g représentent les fractions du volume de la colonne occupé par la phase liquide et par la phase gazeuse.

La solution des ces équations pour un soluté donné est approximativement une courbe de Gauss du même type que celle qui a été obtenue par la théorie des plateaux. Et la comparaison des deux équations a permis aux auteurs (56-4) de calculer la valeur de l'HEPT dans l'équation (39) :

$$\text{HEPT} = 2\lambda \cdot d_p + 2 \frac{vD_g}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d^2_l}{D_l} \cdot u \quad (39)$$

diffusion
tourbil-
lonnaire

diffusion
molécu-
laire

transfert de masse

La courbe représentant la variation de la valeur de l'HEPT en fonction de la vitesse linéaire U du gaz vecteur, a l'allure de la figure 31. La longueur de HEPT est très importante lorsque la vitesse est faible, à cause de la diffusion moléculaire longitudinale. Lorsque la vitesse est élevée, l'effet dû à la diffusion est négligeable vis-à-vis de l'effet dû au transfert de masse, et la valeur de HEPT croît avec la valeur de U .

Pour une valeur intermédiaire de U , la courbe présente un minimum et alors les effets dûs à la diffusion et au transfert de masse sont identiques. La contribution de la diffusion tourbillonnaire a une valeur constante qui caractérise la qualité de l'empilement des grains dans la colonne, et la dimension de ces grains.

Dans le terme qui caractérise le transfert de masse, le facteur k' est défini par la relation :

$$K' = k \frac{F_l}{F_g} \quad (40)$$

On constate donc que le nombre de plateaux théoriques d'une colonne n'est pas une caractéristique invariable de cette colonne, mais qu'il dépend de la nature du soluté et du solvant, et de la température de l'élution.

Il est souvent intéressant de connaître la variation de HEPT en fonction de l'inverse de la vitesse linéaire du gaz (figure 32). L'étude de cette courbe permet en effet de vérifier la valeur obtenue pour la diffusion tourbillonnaire avec la courbe 31, et aussi et surtout de calculer le terme dû à la diffusion moléculaire.

On peut pour montrer l'importance de cette théorie, reprendre les conclusions de Van Deemter (58-9) qui précisait que sa théorie nécessitait encore une confirmation dans bien des cas. Cependant, il n'est pas de doute que les résultats qu'elle fournit permettent de déterminer les conditions optimales d'utilisation

d'une colonne et de calculer la valeur de paramètres particulièrement importants.

I-6 ETUDE DE LA PROPAGATION DU GAZ VECTEUR DANS LA COLONNE

Dans le chapitre précédent (Seconde Partie - I-5), nous avons pu voir lors de l'étude de l'équation de Van Deemter quel rôle important jouait la vitesse linéaire de la phase mobile. Nous nous proposons d'étudier dans ce nouveau chapitre, la propagation du gaz vecteur pour deux raisons principales ; d'une part pour pouvoir répondre aux questions qui se posent en chromatographie, à savoir la détermination du choix du gaz, l'influence de la variation de la pression et de la vitesse du gaz dans la colonne sur l'efficacité de la séparation, et l'influence de la pression à l'entrée de la colonne sur la séparation ; et d'autre part, ces études générales nous permettront d'entreprendre des développements originaux dans l'axe de la préparation des colonnes et surtout ils nous serviront de base fondamentale pour l'élaboration des théories de la chromatographie avec variation de débit et de la chromatographie avec retour inverse des gaz.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons vu aussi dans les deux chapitres précédents, qu'il est souhaitable que le gaz vecteur soit insoluble dans la phase liquide, tout en constituant un milieu diluant du soluté. Les gaz utilisés comme l'azote, l'hydrogène ou l'hélium, satisfont à ces obligations. D'autre part, il faut faire intervenir

un facteur important pour un gaz, à savoir sa viscosité qui provoque la variation du gradient de pression nécessaire pour atteindre la vitesse linéaire désirée.

1-6-A Variation de la pression et de la vitesse linéaire du gaz vecteur dans la colonne

Que la chromatographie soit en phase liquide ou en phase gazeuse, elle nécessite toujours l'existence d'un gradient de la pression pour provoquer la circulation du fluide, mais dans le cas où le fluide est un gaz, le problème se complique quelque peu à cause de sa compressibilité importante.

Pour étudier la variation de la pression et de la vitesse du gaz vecteur le long de la colonne, nous considérons seulement l'écoulement du gaz au travers de celle-ci (figure 33) (52-3) comme ayant un régime unidirectionnel et laminaire. Le gradient de la pression du gaz provient de deux facteurs qui sont la viscosité dynamique η du gaz et la valeur finie de la perméabilité de la colonne vis-à-vis du gaz.

Dans la colonne (figure 33) de longueur L et de section droite libre pour le gaz a , la vitesse linéaire du gaz à la distance x de l'entrée est donnée par la relation de Darcy (41) :

$$u = - \frac{K}{\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (41)$$

dans laquelle :

k représente la perméabilité de la colonne et

$\frac{dp}{dx}$ le gradient de la pression du gaz.

La valeur négative est due au fait que les sens de la vitesse linéaire et du gradient de pression sont opposés.

En développant cette équation (41), nous allons calculer à tout point de la colonne la pression et la vitesse du gaz. Soit p_e et p_s la pression du gaz à l'entrée et à la sortie de la colonne et V_t le débit du gaz sortant de la colonne. Dans le cas de la chromatographie isotherme que nous considérons, le fluide suit en première approximation la loi de Boyle-Mariotte des gaz parfaits :

$$a \cdot u \cdot p = a \cdot u_o \cdot p_o \quad (42) \quad \text{ou} \quad a \cdot u = V_t \cdot \frac{p_o}{p} \quad (42')$$

L'équation (41), en tenant compte de la relation (42') permet d'obtenir l'équation différentielle (43) :

$$V_t \cdot p_s \cdot dx = - a \cdot \frac{K}{n} \cdot p \cdot dp \quad (43)$$

dont l'intégration, avec la valeur limite p_e pour x égale à zéro, donne :

$$V_t \cdot p_o \cdot x = \frac{a}{2} \cdot \frac{K}{n} (p_e^2 - p^2) \quad (44)$$

Dans le cas où $x = L$, $p = p_s$, et l'équation (44) devient :

$$v_t \cdot p_o \cdot L = \frac{a}{2} \cdot \frac{K}{n} (p_e^2 - p_s^2) \quad (45)$$

En faisant le rapport des relations (44) et (45), on élimine $\frac{K}{n}$, et l'on obtient la valeur de la pression du gaz à un endroit déterminé de la colonne (59-1) :

$$\frac{x}{L} = \frac{p_e^2 - p^2}{p_e^2 - p_s^2} \quad (46)$$

Nous préférons présenter cette relation en explicitant la pression p :

$$p = \left[p_e^2 - \frac{x}{L} (p_e^2 - p_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

La répartition de la vitesse linéaire se calcule aisément en utilisant la loi de Boyle-Mariotte qui implique que la vitesse linéaire est inversement proportionnelle à la pression.

$$u = \left[\left(\frac{1}{u_e} \right)^2 - \frac{x}{L} \left[\left(\frac{1}{u_e} \right)^2 - \left(\frac{1}{u_s} \right)^2 \right] \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (48)$$

Nous avons représenté sur les figures 34, 35, 36 et 37, la variation de la pression relative et de la vitesse relative du gaz vecteur avec la longueur relative de la colonne. Nous pouvons constater

ainsi que lorsque la pression relative est inférieure à 1,5, la variation est linéaire, mais qu'il n'en est plus de même lorsque la pression relative est plus élevée. Dans ces derniers cas, la variation est sensiblement linéaire dans la première moitié de la colonne, puis la pression chute de plus en plus brutalement lorsque le gaz s'approche de la sortie.

1-6 B Valeur moyenne de la pression et de la vitesse linéaire du gaz

La pression du gaz vecteur n'étant pas une fonction linéaire de la longueur de la colonne, on comprend que la pression moyenne diffère de la valeur obtenue en faisant la moyenne entre la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne et cette différence croît d'ailleurs très vite lorsque l'on élève la pression d'entrée.

La pression moyenne dans la colonne est calculée à partir de la relation classique :

$$\bar{p} = \frac{\int_0^L p \cdot dx \cdot C}{\int_0^L \frac{1}{p} \cdot dx \cdot C} \quad (49)$$

dans laquelle on remplace dx par sa valeur obtenue dans l'équation (43) :

$$dx = - \frac{a}{V_t \cdot p_o} \cdot \frac{K}{\eta} \cdot p \cdot dp \quad (43)$$

En intégrant l'équation différentielle (49) ainsi transformée, entre les limites de la pression p_e et p_s , on obtient pour la valeur de la pression moyenne :

$$\bar{p} = \frac{2}{3} p_s \frac{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^3 - 1}{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2 - 1} \quad (50)$$

Cette relation montre qu'en remplaçant $\bar{p}$ par la moyenne des pressions d'entrée et de sortie, pour une valeur du rapport $\frac{p_e}{p_s}$ égale à 1,5, l'erreur atteint déjà 1,5 pour-cent.

Le calcul de la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur peut se faire de la même manière. Ce calcul nous paraissant original et surtout certains résultats intermédiaires nous étant ensuite utiles lors du calcul de la moyenne de HEPT, nous le préciserons avec plus de détail. La valeur moyenne $\bar{u}$ est égale à :

$$\bar{u} = \frac{\int_0^L u \cdot dx}{\int_0^L dx} \quad (51)$$

et la valeur de u est donnée dans l'équation (48). L'intégrale indéfinie de $u \cdot dx$ est égale à :

$$\int u \cdot dx = -\frac{2L}{\frac{1}{u_e^2} - \frac{1}{u_s^2}} \left(\frac{1}{u_e^2} - \frac{x}{L} \left(\frac{1}{u_e^2} - \frac{1}{u_s^2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

et le numérateur est égal à cette intégrale définie :

$$\int_0^L u \cdot dx = \frac{2L}{\frac{1}{u_e^2} - \frac{1}{u_s^2}} \left(\frac{1}{u_e} - \frac{1}{u_s} \right) = 2L \frac{u_e \cdot u_s}{u_e + u_s} \quad (53)$$

On obtient alors pour la valeur moyenne de la vitesse linéaire :

$$\bar{u} = 2 \frac{u_e \cdot u_s}{u_e + u_s} \quad (54)$$

I-6-C Temps de résidence du gaz vecteur et du soluté dans la colonne

En appelant V_g le volume de la colonne occupé par le gaz et V_t le volume de gaz sortant de la colonne par unité de temps, le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne serait donné par la relation (55) si le gaz n'était pas compressible.

$$t_g = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_t} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (55)$$

A cause de la compressibilité du gaz et de la variation de la valeur de la pression p dans la colonne, on doit remplacer p par la valeur moyenne $\bar{p}$ obtenue dans la relation (50) :

$$t_g = \frac{2}{3} \cdot \frac{V_{\text{gaz}}}{V_t} \cdot \frac{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^3 - 1}{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2 - 1} \quad (56)$$

La vitesse de transport du soluté étant liée à la vitesse d'écoulement du gaz vecteur par un facteur constant de retardement R_F défini par l'équation (8) (44-1), il est possible alors de déterminer le temps de résidence du soluté qui sera $1/R_F$ fois supérieur à celui du gaz vecteur. Le volume V_R de gaz vecteur nécessaire pour éluer le soluté sera alors égal à :

$$V_R = \frac{V_t \cdot t_g}{R_F} \quad (57)$$

et en remplaçant t_g par sa valeur précisée dans (56), il devient :

$$V_R = \frac{2}{3} \cdot \frac{V_{\text{gaz}}}{R_F} \cdot \frac{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^3 - 1}{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2 - 1} \quad (58)$$

Il est souvent commode d'appeler V_R^o le volume de rétention limite obtenu lorsque la pression à l'entrée de la colonne est très voisine de celle de la sortie. A partir de l'équation (58), on trouve pour V_R^o :

$$V_R^o = \frac{V_{\text{gaz}}}{R_F} \quad (59)$$

et l'on constate alors l'égalité :

$$\frac{v_R}{v_R}_o = \frac{2}{3} \frac{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^3 - 1}{\left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2 - 1} = \frac{\bar{p}}{p_s} \quad (60)$$

I-7 APPLICATIONS DES RESULTATS OBTENUS PAR LES THEORIES

I-7-A Applications générales

Il est incontestable que les deux théories, celle des plateaux et celle de Van Deemter, sont d'une importance considérable en chromatographie en phase gazeuse. Les résultats qu'elles ont permis d'obtenir, notamment l'équation (21) reliant le nombre de plateaux théoriques au volume de rétention du pic et à sa largeur, et l'équation de Van Deemter reliant la valeur de HEPT à la vitesse linéaire du gaz vecteur (équation 39), sont très souvent utilisées pour évaluer d'une façon quantitative les performances d'une colonne. Ainsi, pour chaque séparation, l'utilisateur peut choisir une phase stationnaire et déterminer à l'aide de la courbe de Van Deemter, les conditions optimales de débit du gaz vecteur.

Pour réaliser une séparation difficile, il est bien sûr possible d'accroître la longueur de la colonne, mais cette possibilité a des limites comme ont pu le montrer les résultats du chapitre I-6. En effet, l'élévation de la valeur de la pression à l'entrée de colonne qui en résulte, est responsable de la variation de la valeur de la vitesse linéaire le

long de la colonne. Et dans un cas particulièrement défavorable, il est possible que la vitesse linéaire du gaz vecteur ne soit jamais égale à la vitesse correspondant à la valeur maximale de HEPT.

1-7-B Valeur de l'HEPT moyenne

La valeur de l'HEPT d'une colonne de chromatographie étant une fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur, et cette vitesse variant d'une façon continue le long de la colonne, on comprend qu'il soit intéressant de pouvoir connaître la valeur moyenne de l'HEPT.

La valeur moyenne de l'HEPT est donnée par la relation (61) :

$$(\overline{\text{HEPT}}) = \frac{\int_0^L (\text{HEPT}) dx}{\int_0^L dx} \quad (61)$$

dans laquelle :

$$\text{HEPT} = A + \frac{B}{U} + C U \quad (62)$$

et A, B et C étant définies dans la relation (39) et la valeur de la vitesse linéaire U par l'équation (48).

Comme l'intégrale de $U^{-1} \cdot dx$ est égale à :

$$\int U^{-1} \cdot dx = - \frac{2L}{3 \left(\frac{1}{U_e^2} - \frac{1}{U_s^2} \right)} \left[\frac{1}{U_e^2} - \frac{x}{L} \left(\frac{1}{U_e^2} - \frac{1}{U_s^2} \right) \right]^{2/3} \quad (63)$$

et

$$\int_0^L U^{-1} \cdot dx = \frac{2}{3} \cdot L \cdot \frac{U_e^2 + U_e \cdot U_s + U_s^2}{U_e \cdot U_s (U_e + U_s)} \quad (64)$$

et l'intégrale de $U \cdot dx$ est fournie par la relation (53), on obtient pour la valeur moyenne de l'HEPT :

$$\overline{(\text{HEPT})} = A + \frac{2}{3} B \frac{U_e^2 + U_e \cdot U_s + U_s^2}{U_e \cdot U_s (U_e + U_s)} + 2 C \frac{U_e \cdot U_s}{U_e + U_s} \quad (65)$$

On constate que cette valeur moyenne diffère notablement de la valeur de HEPT définie par l'équation de Van Deemter (39) que nous avons schématisée dans l'équation (62). L'équation (65) est d'ailleurs utilisable de façon plus commode en exprimant $\overline{(\text{HEPT})}$ moyen en fonction de la vitesse linéaire U_s du gaz vecteur à la sortie de la colonne, et du rapport de la pression à l'entrée à la pression à la sortie. La relation (42) permet en effet d'écrire :

$$\frac{U_s}{U_e} = \frac{p_e}{p_s} \quad (66)$$

En divisant le numérateur et dénominateur par U_e^2 dans les deux derniers termes du second membre de l'équation (65) et en tenant compte de la

relation (66), on obtient :

$$(\text{HEPT}) = A + \frac{2}{3} \cdot \frac{B}{U_s} \cdot \frac{1 + \frac{p_e}{p_s} + \left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2}{1 + \frac{p_e}{p_s}} + \frac{2 C \cdot U_s}{1 + \frac{p_e}{p_s}} \quad (67)$$

Il est facile de vérifier que l'équation (67) se simplifie lorsque le rapport $\frac{p_e}{p_s}$ tend vers l'unité, en devenant l'équation classique de Van Deemter. On peut donc dire que l'équation de Van Deemter présentée et analysée en France dès 1958 (58-10) est une loi limite régissant une colonne dont la perméabilité est infiniment grande, et ce fait avait d'ailleurs été prévu par quelques auteurs (59-10) (66-3).

Pour préciser la différence qui existe entre la relation (67) et l'équation simplifiée de Van Deemter, on peut opérer de deux façons. D'une part, il est aisé de calculer la variation des coefficients de l'équation (67) lorsque le rapport des pressions à l'entrée et à la sortie grandit. D'autre part, la construction de la courbe de l' $\overline{(\text{HEPT})}$ en fonction de la vitesse linéaire permettra de la comparer avec la courbe classique de Van Deemter.

Si l'on appelle M et N les coefficients de l'équation de Van Deemter pour les deux derniers termes, on constate que l'équation (67) permet d'écrire :

$$M = \frac{2}{3} \cdot \frac{1 + \frac{p_e}{p_s} + \left(\frac{p_e}{p_s}\right)^2}{1 + \frac{p_e}{p_s}} \quad (68)$$

$$N = 2 \left(1 + \frac{P_e}{P_s} \right)^{-1} \quad (69)$$

On a représenté sur la figure 38, la variation de ces deux coefficients M et N avec le rapport $\frac{P_e}{P_s}$. De même, nous avons regroupé quelques valeurs particulières de ces coefficients dans le tableau 16. Nous constatons ainsi que, loin de demeurer constants, M croît notablement lorsque s'élève la valeur du rapport $\frac{P_e}{P_s}$, alors que N décroît sensiblement.

TABLEAU 16

Variation des coefficients M et N avec la pression
relative du gaz

$\frac{P_e}{P_s}$	1	1,1	1,3	1,5	2	3	5	10
M	1	1,05	1,16	1,27	1,56	2,17	3,45	6,75
N	1	0,96	0,87	0,8	0,67	0,5	0,33	0,18

L'équation (67) peut se transformer en exprimant la valeur de $\overline{HEPT}$ en fonction uniquement de la vitesse linéaire du gaz vecteur. Il est possible de relier la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne, U_s , aux valeurs de la pression du gaz à l'entrée

et à la sortie de la colonne. L'équation (45) permet en effet d'écrire :

$$\frac{V_t}{a} = U_s = \frac{K}{2 \eta \cdot p_s \cdot L} (p_e^2 - p_s^2) \quad (70)$$

lorsque p_s est égale à l'unité (1 atmosphère). On peut tirer de cette relation, la valeur de p_e :

$$p_e = (K' \cdot p_s \cdot U_s + p_s^2)^{1/2} \quad (71)$$

avec : $K' = \frac{2 \eta \cdot L}{K} \quad (72)$

L'équation généralisée de l' $\overline{(\text{HEPT})}$ moyenne (67) devient l'équation (73) lorsque la pression p_s est égale à l'unité :

$$\overline{(\text{HEPT})} = A + \frac{2}{3} \cdot \frac{B}{U_s} \cdot \frac{1 + p_e + p_e^2}{1 + p_e} + \frac{2 C \cdot U_s}{1 + p_e} \quad (73)$$

et en remplaçant p_e par sa valeur en fonction de U_s définie par la relation (71), on obtient :

$$\overline{(\text{HEPT})} = A + \frac{2}{3} \cdot \frac{B}{U_s} \cdot \frac{2 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1} + \sqrt{1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1}}}{1 + \sqrt{1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1}}} + \frac{2 C \cdot U_s}{1 + \sqrt{1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1}}} \quad (74)$$

La courbe représentant la variation de (HEPT) en fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur U_s , représentée sur la figure 39, a une allure quelque peu différente de la courbe 31 obtenue en utilisant l'équation de Van Deemter. On doit remarquer notamment que la droite asymptotique vers laquelle tend la courbe pour les valeurs élevées de U_s disparaît dans le cas de la figure 31 et est remplacée par une asymptote parabolique. Ce phénomène s'amplifie d'autant plus que la valeur de la constante K' est élevée, c'est-à-dire lorsque la pression du gaz à l'entrée devient importante. La relation entre K' et la pression P_e est obtenue aisément en utilisant les relations (72) et (70) :

$$K' = \frac{\alpha (p_e^2 - p_s^2)}{V_t \cdot p_s} \quad (75)$$

On a calculé les valeurs de K' correspondant à des pressions P_e de plus en plus élevées, ces pressions étant exprimées de façon absolue en atmosphère. Les valeurs choisies pour p_s , α et V_t sont notées dans le tableau 16 bis.

TABLEAU 16 BIS

Variation de la constante K' avec la pression P_e du gaz vecteur

$$\alpha = 6,35 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$p_s = 1 \text{ atmosphère}$$

$$V_t = 1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$$

K'	0	138.260	1.000.000
P_e	1	2	4,8

II - PARTIE EXPERIMENTALE

=====

Nous avons rappelé dans la partie précédente (Seconde Partie - I) les théories fondamentales de la chromatographie en phase gazeuse et nous avons représenté d'une façon schématisée mais qui se voulait cependant précise, les différents calculs qu'elles permettaient. Ainsi, après avoir présenté la théorie des plateaux dans le cas général de la chromatographie non-idéale linéaire et la théorie élaborée dans le même cas par Van Deemter, nous avons regroupé les éléments de la théorie propre à un fluide compressible qui permet de déterminer la répartition de la pression et de la vitesse linéaire du gaz vecteur dans la colonne. Une application assez immédiate a pu être réalisée en utilisant les résultats obtenus par ces trois théories et la notion de (HEPT) moyenne a été introduite. Ce fait a ainsi permis d'introduire dans l'équation de Van Deemter, le facteur dû à la compressibilité des gaz et l'équation obtenue est une équation générale dont le cas particulier limite est représenté par l'équation de Van Deemter.

L'équation de Van Deemter, ainsi, est valable dans le cas où la perméabilité de la colonne est élevée et lorsque le gradient de pression est faible, mais encore faut-il l'utiliser correctement même dans ce cas (58-11) (66-4). Le plus souvent, ce cas idéal n'est pas réalisé et l'équation de Van Deemter est modifiée sous l'influence de différents facteurs (58-12) (58-13) (59-11).

Ainsi, nous analyserons l'influence des différents facteurs qui sont responsables de la modification du nombre de plateaux théoriques d'une colonne. Nous étudierons successivement le rôle joué par le gaz

.....

vecteur, le support de la phase stationnaire, le soluté et le solvant. Les résultats que nous obtiendrons nous permettront enfin de constituer les bases qui nous seront nécessaires pour élaborer les théories de la chromatographie avec changement de débit et avec retour inverse des gaz.

II-1 INFLUENCE DU GAZ VECTEUR

Le gaz vecteur joue un rôle fondamental dans la chromatographie en phase gazeuse, puisqu'il doit pousser le soluté hors de la colonne. L'étude de l'influence du gaz vecteur peut être réalisée d'une part en considérant ses propriétés physiques et les conséquences qu'elles entraînent, et d'autre part en discutant le choix de la pression.

II-1-A Choix du gaz vecteur

L'analyste est guidé dans le choix du gaz vecteur par les propriétés physiques des gaz, comme la viscosité, la diffusion et la conductivité thermique. Nous présenterons brièvement les propriétés des gaz les plus fréquemment utilisés et nous pourrons ensuite expliquer les motifs de notre choix.

II-1-A-1 Influence de la viscosité

La viscosité du gaz vecteur apparaît dans l'équation (41) et l'on constate que la valeur de la vitesse linéaire du gaz vecteur est inversement proportionnelle à la viscosité pour une colonne de perméabilité K donnée et avec un gradient de pression choisi. Ainsi, pou

obtenir une vitesse linéaire du gaz vecteur avec un gradient de pression pas trop élevé, il sera nécessaire de choisir un gaz doué d'une viscosité faible. Nous avons réuni dans le tableau 17 les valeurs de la viscosité, exprimées en micropoises, des quatre gaz habituellement utilisés, dans le cas de différentes températures.

TABLEAU 17

Viscosités de gaz vecteurs
(exprimées en micropoises)

t°C	0	20	100	200	300
CO ₂	139	148	186,5	230	268
H ₂	83,5	87,5	102	119	138
N ₂	166	176	208	247	280
He	186	194	228	267	307

En se référant à l'équation (41), et en considérant le problème posé par la propagation du gaz vecteur avec une variation de la pression très proche de la linéarité, on constate que l'hydrogène est le gaz le plus avantageux, grâce à sa faible viscosité.

II-1-A-2 Influence de la conductivité thermique

Dans le cas où le système de détection est établi selon le principe du refroidissement d'un filament par les gaz

sortant de la colonne de chromatographie, la valeur de la conductivité thermique du gaz vecteur joue un rôle très important. En effet, lorsque le gaz vecteur est remplacé par une vapeur présentant une conductivité thermique différente, la quantité de chaleur éliminée par le gaz est différente et si l'intensité du courant est maintenue constante, la température du filament va changer. Cette variation de la température, qui provoque lorsque le filament est placé dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone, une modification de la résistance, et par suite un déséquilibre du pont, est d'autant plus élevée que la différence entre les conductivités du gaz vecteur et du soluté est grande. Dans notre étude, au cours de laquelle nous utilisons le plus souvent des catharomètres montés dans un pont de Wheatstone, comme système de détection, nous avons recherché un gaz vecteur doué d'une grande conductivité thermique. Les valeurs citées dans le tableau 18 justifient ainsi notre choix vis-à-vis de l'hydrogène.

TABLEAU 18

Conductivité thermique de gaz et de vapeur

CO ₂ : 3,52	H ₂ : 41,60
N ₂ : 5,81	He : 34,80
Méthanol 3,45	Ethane 4,36
Exprimées en 10 ⁵ x cal/cm sec ° C	

II-1-A-3 Influence de la diffusion du gaz

En examinant l'équation de Van Deemter complète (équation 39) ou simplifiée (équation 62), on constate que le coefficient B est proportionnel à la valeur de la diffusion du gaz. Ceci provoque le fait qu'une augmentation de la valeur de la diffusion du gaz entraîne un abaissement de l'efficacité de la colonne, à cause de l'élévation de la valeur de HEPT. De même, la valeur de la vitesse linéaire correspondant au minimum de HEPT est alors quelque peu modifiée, puisqu'elle est donnée par la relation (76) :

$$U_{\min.} = \left(\frac{B}{C} \right)^{1/2} \quad (76)$$

Ainsi, il est nécessaire de connaître la valeur du coefficient de diffusion des gaz pour orienter le choix pour déterminer le gaz vecteur. Ces coefficients ont été calculés par Gilliland (34-1), mais il est très commode aussi de considérer les valeurs de la diffusion relative à un autre gaz, à l'air par exemple, comme nous l'avons fait dans le tableau 19, obtenues avec l'équation de Graham (1846-1).

TABLEAU 19

Valeur relative du coefficient de diffusion des gaz

Air	:	1	Hydrogène	:	3,607
Azote	:	1,016	Hélium	:	2,68
Oxygène	:	0,95	CO ₂	:	0,835

On constate ainsi, d'après l'équation de Graham, que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire du gaz. En considérant l'hydrogène et l'azote, on constate que le coefficient D_{gaz} du premier gaz est presque quatre fois plus important que celui du second. Dans le cas d'une colonne de chromatographie déterminée, nous avons pu obtenir les deux équations de Van Deemter (77) et (78) en utilisant successivement l'hydrogène et l'azote comme gaz vecteur.

$$(77) \text{ (hydrogène) HEPT} = 0,14 + 0,3/u + 0,06 \cdot u$$

$$(78) \text{ (azote) HEPT} = 0,14 + 0,08/u + 0,06 \cdot u$$

Nous avons représenté sur la figure 40, la variation de HEPT avec la vitesse linéaire du gaz, pour ces deux gaz. On peut ainsi constater que l'efficacité de la colonne est bien améliorée par l'emploi de l'azote, lorsque la vitesse linéaire du gaz vecteur est faible, c'est-à-dire inférieure à 4 cm/s. Pour les valeurs plus élevées de la vitesse linéaire, la différence entre les deux courbes est très faible. Ces résultats confirment d'ailleurs les travaux réalisés par Janak (59-12) et par Wiseman (56-7) au sujet de l'hélium et de l'azote.

II-1-A-4 Conclusions sur le choix du gaz vecteur

Après avoir présenté les propriétés physiques des gaz susceptibles d'avoir un intérêt en chromatographie, il nous est très facile de faire un choix. Le système de détection étant basé sur la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le soluté, nous avons choisi un gaz à conductivité thermique très élevée et par là même très différente de celle d'un grand nombre de gaz et de vapeurs : l'hydrogène. Une autre caractéristique qui nous a guidé était aussi la viscosité de ce gaz, particulièrement faible puisqu'elle est égale à la moitié de celle de l'hélium. Ce point est particulièrement important, puisque l'emploi de l'hydrogène permet d'atteindre des vitesses linéaires suffisantes avec des pressions à l'entrée acceptables dans une théorie simplifiée (troisième partie - chromatographie avec variation de débit) de la chromatographie avec variation de la valeur du débit. La diffusion d'un gaz étant inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire, l'utilisation de l'hydrogène provoquera un élargissement des pics. Cependant, ce dernier phénomène ne se présente pas comme un inconvénient important puisque cet aggrandissement de l'HEPT ne se produit seulement que dans le cas où la vitesse linéaire du gaz vecteur est faible, et que dans la chromatographie avec variation de débit, la vitesse linéaire est accrue fortement au cours de la deuxième étape.

II-1-B Choix de la pression et du débit du gaz vecteur

La valeur de la pression étant inversement proportionnelle à celle de la vitesse linéaire du gaz vecteur, selon la loi

de Boyle et Mariotte, et d'autre part la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne étant reliée par l'équation (70) à la pression du gaz à l'entrée et à la sortie, on comprend que ces deux paramètres sont très liés.

De nombreux facteurs interviennent pour contribuer à la valeur de l'HEPT, et parmi ceux-ci se trouvent en bonne place la nature du gaz vecteur et la pression de ce gaz (59-13), ainsi que sa vitesse linéaire à la sortie (60-16). Des auteurs remarquèrent que la quantité de soluté acceptable par une colonne pouvait croître lorsque l'on travaillait avec un débit de gaz vecteur plus élevé (59-14). Par ailleurs, l'influence de la vitesse et de la pression du gaz sur l'efficacité de la séparation et sur la vitesse de l'élution fut examinée par de nombreux auteurs (58-14) (58-15) (58-16) (62-25) (62-26).

Nous examinerons successivement, dans deux paragraphes différents, l'influence de la pression à la sortie de la colonne, puis à l'entrée de cette colonne.

II-1-B-1 Influence de la pression du gaz à la sortie de la colonne

Suivant l'équation de Van Deemter la valeur de l'HEPT dépend bien entendu de la vitesse linéaire du gaz vecteur choisie, mais elle dépend aussi des valeurs de plusieurs autres paramètres et notamment de la pression du gaz à la sortie de la colonne (59-1) (63-12).

Un problème qui a pu se poser pendant quelques années, fut celui du choix de la valeur de la pression du gaz à la sortie de la colonne. Ainsi, certains auteurs préconisèrent la chromatographie avec une pression p_s inférieure à la pression atmosphérique et pensaient pouvoir trouver un avantage (62-27) tout au moins dans des cas particuliers (63-14). Mais la majorité des analystes ne purent considérer comme avantageuse cette méthode de chromatographie (60-17) (63-13) (64-8) et même une étude plus ancienne prévoyait l'intérêt que l'on pouvait avoir en travaillant avec une haute pression (58-17).

On comprend que pour augmenter la vitesse d'élution et abaisser le temps de l'analyse, il faille augmenter la valeur de la pression p_e à l'entrée ou abaisser la valeur de la pression p_s à la sortie de la colonne, soit séparément ou soit simultanément. Il est assez facile en utilisant les résultats de l'étude de la propagation du gaz vecteur dans la colonne (Seconde Partie - I-6), et aussi avec l'aide de la notion de ($\overline{\text{HEPT}}$) moyenne que nous avons introduite précédemment (Seconde Partie - I-7), de vérifier par le calcul la véracité de ces hypothèses.

Soit V_t le débit de gaz vecteur mesuré à la sortie de la colonne et t_g le temps de résidence du gaz dans cette colonne, dans un premier cas, et V'_t et t'_g les valeurs obtenues dans un autre cas avec la même colonne, les valeurs des pressions étant respectivement dans chacun de ces cas égales à p_e et p_s , p'_e et p'_s . Le rapport des débits de gaz vecteur peut être calculé avec l'aide de l'équation (45) :

$$\frac{V_t}{V'_t} = \frac{p'_s}{p_s} \cdot \frac{p_e^2 - p_s^2}{(p'_e)^2 - (p'_s)^2} \quad (79)$$

et le rapport des temps de résidence est obtenu avec l'équation (56) :

$$\frac{t_g'}{t_g} = \frac{V_t'}{V_t} \cdot \frac{(p_e/p_s)^3 - 1}{(p_e'/p_s')^2 - 1} \cdot \frac{(p_e'/p_s')^3 - 1}{(p_e/p_s)^2 - 1} \quad (80)$$

Les deux équations (79) et (80) ainsi obtenues peuvent permettre de calculer d'une façon assez précise, surtout si l'on utilise aussi la relation (65) déterminée grâce à la notion de la valeur moyenne de $\overline{(\text{HEPT})}$, la valeur moyenne de HEPT correspondant à deux valeurs particulières de la pression du gaz vecteur à la sortie de la même colonne. Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau 20.

TABLEAU 20

Influence de la pression de sortie du gaz vecteur

P_e (atmosphérique)	1	1	1
P_s (atmosphérique)	0,5	0,25	0,10
Débit de gaz vecteur	V_t	$2,5 \cdot V_t$	$6,6 \cdot V_t$
Temps de résidence du gaz vecteur	tg	$0,72 \cdot tg$	$0,65 \cdot tg$
Rapport des vitesses linéaires $\frac{U_s}{U_e}$	2	4	10
Vitesse linéaire entrée U_e (cm/s)	2	2,5	2,64
Vitesse linéaire sortie U_s (cm/s)	4	10	26,4
A Termes de l'équation de	0,14	0,14	0,14
B Van Deemter équation	0,3	0,3	0,3
C (65)	0,06	0,06	0,06
A (en cm)	0,14	0,14	0,14
$\frac{2}{3} B \frac{U_e^2 + U_e \cdot U_s + U_s^2}{U_e \cdot U_s (U_e + U_s)}$ (en cm)	0,1165	0,084	0,0764
$2 C \cdot \frac{U_e \cdot U_s}{U_e + U_s}$ (en cm)	0,16	0,24	0,288
(HEPT) (en cm)	0,416	0,464	0,504

Nous constatons ainsi, en examinant les valeurs du tableau 20, que le temps de résidence du gaz vecteur dans la colonne est réduit de 35 pour-cent lorsque la pression à la sortie est dix fois moindre. Ce gain est par contre largement compensé par

l'inconvénient majeur qu'est l'augmentation de la valeur moyenne de HEPT d'environ 20 pour-cent, qui en résulte. Cette diminution de l'efficacité est dûe au troisième terme de l'équation généralisée de Van Deemter (équation 65) qui croît très vite lorsque s'élève le rapport des pressions du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie.

Ainsi, contrairement à ce que pourrait laisser penser l'analogie de la chromatographie en phase vapeur avec la distillation, l'emploi d'une basse pression à la sortie de la colonne réduit l'efficacité de la séparation. Il faut se rappeler en effet que la vitesse de transport du soluté dépend du coefficient de partage entre les deux phases, et de la vitesse linéaire du gaz et qu'elle est indépendante de la pression absolue du gaz.

II-1-B-2 Influence de la pression du gaz à l'entrée de la colonne

Les gaz étant compressibles, la propagation du gaz vecteur dans la colonne provoque une répartition particulière de la pression et de la vitesse linéaire de ce gaz tout le long de la colonne (Seconde Partie - I-6-A). Des auteurs ont étudié la répartition de la vitesse linéaire et de la pression (59-15) (61-16) dans le but de préciser son influence sur la valeur du temps de rétention (56-8). D'autre part, Schettler et Giddings ont pu mesurer la modification du profil de la pression dans la colonne au moment de l'injection du soluté (65-8). D'autres auteurs se sont efforcés de définir l'effet du débit de gaz sur la séparation des pics, en choisissant comme solutés des hydrocarbures (57-8) et des esters (59-14).

Giddings analysa le rôle joué par les différents paramètres qui sont responsables de l'allongement de l'HEPT, et il précisa notamment l'importance du débit du gaz, de la valeur de sa pression et du gradient de pression (64-9). L'effet du gradient de pression sur l'efficacité de la colonne fut examiné pareillement par Sternberg (64-10), et ses conclusions étaient favorables à l'emploi d'un faible gradient de pression pour obtenir une valeur élevée de HEPT (64-11). Plus tard, Kambara essaya d'établir une théorie cinétique permettant d'obtenir la valeur des temps de rétention corrigée de l'effet du gradient de pression (65-9).

Pour obtenir des conclusions plus précises, nous avons reproduit sur des tableaux les résultats de calculs identiques à ceux qui nous ont permis de remplir le tableau 20. Dans le tableau 21, nous pouvons examiner l'influence de la différence de pression du gaz vecteur entre l'entrée et la sortie, sur la valeur de $(\overline{\text{HEPT}})$ moyenne, lorsque la pression de sortie est maintenue égale à la pression atmosphérique. On constate ainsi que l'efficacité de la colonne décroît très vite, puisqu'elle est sensiblement divisée par 2 lorsque la pression d'entrée passe de 2 à 5 atmosphères. Par contre, le temps d'analyse se trouve considérablement réduit puisqu'il est divisé par 4. Dans le tableau 22, nous avons fait varier la pression d'entrée du gaz, en maintenant constante et égale à 1, la différence entre la pression d'entrée et de sortie. On constate alors que l'efficacité est la même dans chaque cas, et que le temps de rétention du soluté ne varie pas. Le débit du gaz vecteur est réduit d'un quart lorsque la pression d'entrée passe de 2 à 5 atmosphères. On doit remarquer que ces calculs ont été réalisés en considérant A, B et C comme des constantes, lorsque la pression croît, et des calculs plus précis nécessiteraient de connaître la loi de variation du coefficient B, notamment avec la pression.

TABLEAU 21

Influence de la différence de la pression entre l'entrée
et la sortie

P_e (atmosphère)	1,5	2	3	5
P_s (atmosphère)	1	1	1	1
Débit du gaz vecteur (sortie)	$0,417 \cdot V_t$	V_t	$2,67 \cdot V_t$	$8 \cdot V_t$
Temps de résidence du gaz vecteur	$1,96 \cdot tg$	tg	$0,52 \cdot tg$	$0,276 \cdot tg$
Rapport des vitesses linéaires $\frac{U_s}{U_e}$	1,5	2	3	5
Vitesse linéaire entrée U_e (cm/s)	1,11	2	3,56	6,4
Vitesse linéaire sortie U_s (cm/s)	1,67	4	10,69	32
A termes de l'équation	0,14	0,14	0,14	0,14
B de Van Deemter	0,3	0,3	0,3	0,3
C (équation 65)	0,06	0,06	0,06	0,06
A (en cm)	0,14	0,14	0,14	0,14
$\frac{2}{3} B \frac{U_e^2 + U_e \cdot U_s + U_s^2}{U_e \cdot U_s (U_e + U_s)}$ (en cm)	0,231	0,117	0,06	0,030
$2 C \cdot \frac{U_e \cdot U_s}{U_e + U_s}$ (en cm)	0,08	0,16	0,32	0,64
(HEPT) (en cm)	0,451	0,417	0,52	0,81

TABLEAU 22

Influence de la pression à l'entrée avec $p_e - p_s = c^{te}$

P_e (atmosphère)	2	2,5	3	5
P_s (atmosphère)	1	1,5	2	4
Débit du gaz vecteur (sortie)	V_t	$0,89 \cdot V_t$	$0,833 \cdot V_t$	$0,75 \cdot V_t$
Temps de résidence du gaz vecteur	tg	$0,955 \cdot tg$	$0,97 \cdot tg$	$0,97 \cdot tg$
Rapport des vitesses linéaires $\frac{U_s}{U_e}$	2	1,667	1,5	1,25
Vitesse linéaire entrée U_e (cm/s)	2	2,14	2,22	2,4
Vitesse linéaire sortie U_s (cm/s)	4	3,56	3,33	3
A Termes de l'équation	0,14	0,14	0,14	0,14
B de Van Deemter	0,3	0,3	0,3	0,3
C équation 65	0,06	0,06	0,06	0,06
A (en cm)	0,14	0,14	0,14	0,14
$\frac{2}{3} B \frac{U_s^2 + U_e \cdot U_s + U_s^2}{U_e \cdot U_s (U_e + U_s)}$ (en cm)	0,117	0,115	0,115	0,114
$2 C \frac{U_e \cdot U_s}{U_e + U_s}$ (en cm)	0,16	0,16	0,16	0,16
(HEPT) (en cm)	0,417	0,415	0,415	0,414

II-2 INFLUENCE DES DIMENSIONS DE LA COLONNE ET DU SUPPORT

II-2-A Etude de l'influence du support

Nous examinerons dans ce chapitre les divers supports proposés en chromatographie en phase gazeuse et nous décrirons ensuite les caractéristiques essentielles du support que nous avons choisi. La granulométrie de la phase stationnaire présente une grande importance et nous la rappellerons en la précisant quelque peu.

II-2-A-1 Description du support

En chromatographie en phase gazeuse, la colonne est remplie par un support inerte au point de vue chimique, recouvert par le solvant. La quantité de solvant étant en général de l'ordre de 15 pourcent, et ce solvant devant être déposé sur le support selon un film fin et uniforme, on comprend que le support doive présenter une surface assez élevée. Les supports constitués par des grains très fins et dépourvus de pores sont très peu utilisés, car leur surface est trop faible et le solvant pourrait se localiser entre les grains par un effet d'attraction capillaire ou pourrait aussi être entraîné trop facilement par le gaz vecteur. D'autre part, les supports possèdent des pores très fins développant une surface totale élevée, ont un intérêt très réduit, car ces micropores se remplissent de solvant et la diffusion du soluté dans la phase liquide est rendue plus difficile.

Ainsi, deux sortes de matériaux ont été employés comme support, les terres diatomées d'une part et la brique d'autre part. Parmi le premier se trouve la "Célite" introduite par Martin (52-3) et qui a été fort employée. La brique à feu, découverte par Keulemans et Kwantes (55-7), fut évoquée par de nombreux auteurs (57-9) (56-9) (56-10) (57-10) . Le Sterchamol fut quelque peu utilisé et enfin de nombreux chercheurs ont adopté la brique à feu de Johns-Manville C 22 (56-9).

Nous avons choisi le matériau de Johns-Manville appelé Chromosorb P, non lavé par les acides. La surface totale de ce produit a été mesurée par un appareil à mesure de surface utilisant l'adsorption physique de l'azote à la température de l'azote liquide et à une pression inférieure à la tension de vapeur correspondante. (64-12). L'isotherme d'adsorption est du type II, et l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (38-1) a pu être utilisée pour le calcul de la surface. Lorsque le chromosorb a été préalablement dégazé pendant 6 heures à 150°C sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, la surface S atteint la valeur de 4 m² par gramme. Le volume des pores V mesuré avec l'aide du poids de l'eau absorbée, est égal à 0,9 cm³. Le rayon moyen des pores calculé avec la relation 81 :

$$r = \frac{2 V}{S} \quad (81)$$

est alors égal à 0,45 micron. La courbe représentant la variation du volume d'azote liquide adsorbé en fonction de la valeur de la pression relative de l'adsorbat, constitue la figure 41. On peut ainsi constater que les pores dont le diamètre est inférieur à 100 Angströms sont très peu nombreux.

La répartition granulométrique des différentes fractions de chromosorb a été déterminée à l'aide de plusieurs tamis vibrants de dimensions de mailles convenables et en pesant les fractions obtenues. On a ainsi réalisé les courbes 42, 43 et 44 pour les fractions comprises entre 30 et 60, 60 et 80, 80 et 100 mesh.

La masse volumique du matériau constituant le support a été mesurée avec un appareil à mesure de surfaces que nous avons construit par ailleurs, en utilisant la méthode de la densité à l'hélium que nous avons mise au point pour déterminer la composition chimique de catalyseurs (63-15).

Les différentes caractéristiques du support ont été regroupées dans le tableau 23, pour chacune des trois granulométries choisies.

TABLEAU 23

Propriétés physiques du support Chromosorb P

Granulométrie mesh	30 - 60	60 - 80	80 - 100
Perte au feu : 5h à 150°C	0,31	0,31	0,31
Granulométrie microns	250-550	177-250	149-177
Densité réelle	2,24	2,27	2,22
Porosité en cm ³ /g	1,01	0,97	0,90
Surface totale m ² /g	4	4	4

11-2-A-2 Choix de la granulométrie du support

L'influence de la granulométrie du support sur l'efficacité de la séparation est certaine, et elle a été étudiée par de nombreux auteurs (59-16), soit en précisant l'importance de la diffusion tourbillonnaire (65-10) (59-13), soit en considérant la perméabilité de la colonne (52-1) (27-1) (48-1) (45-1).

Perméabilité de la colonne :

La pression qui doit être appliquée à l'entrée de la colonne pour donner au gaz vecteur la vitesse linéaire désirée, dépend comme nous l'avons vu précédemment (Seconde Partie - 11-2 -A-1) de la viscosité du gaz, mais aussi et c'est là l'objet de ce chapitre, de la perméabilité et de la longueur de la colonne. Il est évident que la perméabilité de la colonne va s'élever lorsque l'on augmentera le diamètre des grains du support. Ainsi, plusieurs auteurs (52-1) (27-1) (48-1) (45-1) étudiant la circulation de gaz dans des lits fixes de grains de solides, ont défini la valeur de la perméabilité K par la relation 82.

$$K = \frac{1}{C} \cdot f(\xi) \cdot d_p^2 \quad (82)$$

dans laquelle :

d_p est la mesure du diamètre moyen des particules

C est un paramètre caractérisant la forme des grains

$f(\xi)$ est la fraction de la colonne laissée libre par les grains.

On constate en effet que lorsque croît la valeur du diamètre d_p , les termes C et $f(\xi)$ diffèrent très peu et peuvent ainsi être assimilés à des constantes, et la perméabilité de la colonne s'élève.

La valeur de la perméabilité K peut être déterminée à partir d'une autre relation, obtenue à partir de l'équation (45) :

$$K = \frac{2 \cdot V_t \cdot L \cdot \eta \cdot p_s}{a(p_e^2 - p_s^2)} \quad (83)$$

dans laquelle :

V_t représente le débit du gaz vecteur (cm^3/s)

L est la longueur de la colonne (en cm)

η est la viscosité du gaz vecteur (en poise)

p_e et p_s sont exprimées en c.g.s.

a est la section libre de la colonne pour le gaz.

La valeur de la viscosité est définie par les tables de "Handbook of Physics and Chemistry", les différents autres termes sont mesurés directement et a est calculé avec la relation 84 :

$$a = \frac{\text{Vol. total colonne} - V \text{ externe phase}}{\text{longueur colonne}} \quad (84)$$

Les résultats que nous avons ainsi obtenus avec de l'azote à 50°C , dans le cas de trois granulométries différentes sont regroupés dans le tableau 24 et nous avons représenté sur la figure 44 la variation

de la perméabilité avec le carré du diamètre moyen des particules. Nous constatons alors que la linéarité de la variation est moins rigoureuse que dans le travail réalisé par Keulemans (59-1).

TABLEAU 24

Variation de la perméabilité de la colonne
avec le diamètre moyen des particules

Fractions (en mesh)	Fractions (en cm)	Perméabilité (en cm ²)
30-60	0,043	$14,2 \cdot 10^{-7}$
60-80	0,023	$6,06 \cdot 10^{-7}$
80-100	0,0163	$3,95 \cdot 10^{-7}$

Diffusion tourbillonnaire

Dans l'équation de Van Deemter (équation 39), le premier terme $2\lambda \cdot d_p$ est indépendant de la vitesse linéaire du gaz vecteur et de la nature du soluté, et il permet d'évaluer l'effet de la diffusion tourbillonnaire due en grande partie au vide intergranulaire. Ainsi, ce terme est fonction uniquement de la dimension des particules et du volume du vide intergranulaire.

On pourrait penser, si l'on admet que λ est une constante, que pour réduire l'effet de la diffusion tourbillonnaire, il suffise de diminuer suffisamment le diamètre des particules. En fait, il n'en est pas ainsi, car λ prend des valeurs de

plus en plus élevées lorsque diminue la valeur du diamètre des particules. Van Deemter et ses collaborateurs (56-4) vont même jusqu'à admettre que la valeur du terme $\lambda \cdot d_p$ est sensiblement constante dans le cas des trois granulométries comprises entre 200 et 400 mesh, 50 et 100 mesh, 20 et 40 mesh.

Ce problème présentant une importance certaine pour l'étude de la chromatographie avec changement de débit, nous avons mesuré la valeur de $2 \lambda \cdot d_p$ correspondant à des colonnes de mêmes dimensions remplies de phases stationnaires de granulométrie différente. Les conditions opératoires sont décrites dans le tableau 25, et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 26.

TABLEAU 25

Conditions opératoires pour la mesure du terme de diffusion tourbillonnaire

Gaz vecteur : hydrogène R (Air Liquide)
Solvant : 20% de graisse silicones (Siss)
Température d'élution : 150°C
Quantité de soluté injectée : 1 microlitre
Débit du gaz vecteur : mesuré par rotamètre à la sortie
Vitesse linéaire du gaz : mesuré à l'aide du temps de rétention
de l'air et du volume intergranulaire
de la colonne
Solutés : n-nonane , n-décane , n-dodécane
Colonne en pyrex : longueur 3 mètres
diamètre intérieur 4 mm
Chromatographe : (Perkin-Elmer 116 E)
Détection : thermistances
Support : Chromosorb P (Johns-Manville)

TABLEAU 26

Mesure du terme représentant la diffusion tourbillonnaire

Dimension des particules	Diffusion tourbillonnaire
30 - 60 mesh	0,8 cm
60 - 80 mesh	0,45 cm
80 - 100 mesh	0,4 cm

Le tableau 26 montre que le terme caractérisant l'effet de la diffusion tourbillonnaire n'est pas constant, mais varie d'une façon assez sensible avec la granulométrie. Il est en effet divisé par 2, lorsque la granulométrie choisie passe de 30-60 mesh à 80-100 mesh.

En conclusion, la granulométrie du support présente des effets opposés selon que l'on considère la perméabilité de la colonne, ou la diffusion tourbillonnaire. La chromatographie avec changement de débit nécessitant des accélérations du gaz vecteur assez élevées, nous avons été particulièrement sensibles à la grande perméabilité que permet l'emploi d'une granulométrie comprise entre 30 et 60 mesh. Rappelons en effet que la perméabilité correspondant à un support dont les grains sont compris entre 30 et 60 mesh, est près de 4 fois plus élevée que la perméabilité obtenue avec un support compris entre 80 et 100 mesh.

II-2-B Etude des dimensions de la colonne

Pour chaque problème d'analyse par chromatographie, se pose la question du choix des dimensions de la colonne pour réaliser la meilleure séparation dans le temps minimal. On conçoit ainsi qu'il faille accepter un compromis entre des impératifs bien contradictoires. Nous examinerons successivement les deux paramètres que sont le diamètre et la longueur de la colonne.

11-2-B-1 Diamètre de la colonne

Le diamètre de l'intérieur d'une colonne de chromatographie analytique est compris en général entre 4 et 8 mm. L'efficacité de colonnes ayant un diamètre plus large est bien inférieure à l'efficacité correspondant aux colonnes plus fines. Cette diminution de l'efficacité devient particulièrement catastrophique lorsque le diamètre atteint la valeur de 2 cm, et ceci représente l'inconvénient majeur de la chromatographie préparative équipée de grosses colonnes pour séparer des quantités assez importantes de soluté (55-8).

Ainsi, avec l'emploi d'un gaz vecteur à haute conductivité thermique (59-16) (59-17), comme l'hydrogène que nous avons choisi, nous obtenons une sensibilité de détection très grande et cela nous permet de chromatographier sur des colonnes de faible diamètre (4 mm) des quantités suffisamment faibles de solutés.

11-2-B-2 Longueur de la colonne

Le choix de la longueur d'une colonne en chromatographie analytique est important, et assez délicat. Ce paramètre est un facteur fondamental pour l'obtention d'une séparation déterminée, et de nombreux travaux ont été réalisés pour préciser son importance (57-11) (64-9) (62-26). Ainsi, l'efficacité de la séparation s'améliore lorsque l'on fait croître la longueur de la colonne. Mais le nombre de plateaux théoriques qui mesure cette efficacité n'est pas

proportionnel à cette longueur, et il est au contraire bien inférieur au nombre que l'on obtient par l'extrapolation linéaire. Cet abaissement relatif de l'efficacité est dû au fait de la compressibilité du gaz vecteur qui entraîne une variation de la pression et de la vitesse linéaire de ce gaz tout le long de la colonne. La notion de $\overline{(\text{HEPT})}$ moyenne, obtenue en tenant compte de cette variation de la pression, a permis précédemment de montrer l'abaissement de l'efficacité obtenue lorsque la différence entre la pression d'entrée et la pression de sortie s'élève (Seconde Partie - II-1-B-2) (tableau 21).

Dans chaque séparation de solutés, nous définirons ainsi avec précision les caractéristiques de la colonne qui ont été choisies en général par extrapolation des résultats obtenus avec une première colonne.

II-3 INFLUENCE DU SOLUTE

Après avoir précisé l'influence de la nature du gaz vecteur et des caractéristiques du support de la phase stationnaire, il est prudent d'examiner l'influence du soluté sur l'efficacité de la colonne. Le soluté joue en effet un rôle important, car la valeur de HEPT varie notamment en fonction de la quantité injectée de soluté, et en fonction de sa nature. Nous examinerons donc ces deux points dans les deux chapitres suivants.

11-3-A Influence de la quantité injectée de soluté

Il existe plusieurs méthodes pour injecter un liquide dans la chambre de vaporisation précédant la colonne et nous avons choisi la méthode la plus simple, celle qui utilise la micro - seringue graduée (Hamilton). Ainsi, la volatilisation est réalisée d'une façon très rapide lorsque la chambre est suffisamment surchauffée et l'injection ne perturbe pas la circulation du gaz dans la colonne (59-1) (56-11).

Cependant, il n'est pas possible d'injecter une quantité trop importante de soluté, sans "engorger" la colonne et déformer la courbe d'élution. Ainsi, une étude fondamentale de l'influence de la concentration du soluté dans le gaz vecteur a été entreprise par Van Deemter et ses collaborateurs, pour déterminer la quantité maximale de soluté qui peut être injectée (56-4). Ces résultats furent confirmés expérimentalement par Van de Craats (56-12) en mesurant la valeur de HEPT obtenue avec des quantités différentes de butane et d'éthane introduites dans l'azote.

Un peu plus tard, d'autres auteurs remarquèrent que la quantité injectée maximale qui ne permet pas une déformation du pic, varie d'une façon importante avec la valeur donnée au débit du gaz vecteur. Bethea et Wheelock (59-14) constatèrent ce phénomène en injectant du formiate d'éthyle dans de l'hélium. Les résultats de Bernhard (60-18) ont permis de formuler les mêmes conclusions. Enfin, ces études furent reprises d'une façon plus générale, assez récemment par Smith et Dathout (65-11).

Afin de pouvoir éliminer ce facteur gênant, en ce sens qu'il peut modifier la valeur du volume de rétention et la valeur de HEPT, nous avons déterminé la variation de HEPT en fonction de la quantité injectée de soluté et ceci dans le cas de débits du gaz vecteur différents.

Les conditions opératoires générales choisies pour cette étude sont décrites dans le tableau 27.

TABLEAU 27

Influence de la quantité injectée de soluté

Conditions opératoires générales.

Gaz vecteur : Hydrogène

Chromatographe : Perkin-Elmer 116 E avec thermistances

Colonne : longueur 3 mètres - diamètre intérieur : 0,4 cm

Support : Chromosorb P (Johns-Manville) - 30-60 mesh

Température de chromatographie : 150°C

Température du bloc injecteur : 220°C

Phase stationnaire : 20% graisse aux silicones (Siss)

Solutés : n-hexane , n-nonane , n-décane , n-dodécane

Seringue Hamilton 701 : 1 à 10 microlitres

Seringue Hamilton 705 : 20 microlitres

TABLEAU 28

Variation de HEPT avec la quantité injectée de soluté

Débit : 40 cm³/min. $P_e = 1,17$ atm. $U = 7,7$ cm/s HEPT : cm

Microlitres	1	2	5	10	20
n-hexane	1,11	1,55	1,84	3,0	5,88
n-nonane	0,28	0,299	0,308	0,376	0,459
n-décane	0,24	0,241	0,25	0,275	0,44
n-dodécane	0,185	0,194	0,223	0,289	0,339

Débit : 80 cm³/min. $P_e = 1,295$ atm. $U = 14,1$ cm/s HEPT : cm

Microlitres	1	2	5	10	20
n-hexane	1,33	1,37		3,23	6,66
n-nonane	0,384	0,384	0,406	0,51	0,578
n-décane	0,317	0,32	0,326	0,364	0,392
n-dodécane	0,247	0,246	0,259	0,315	0,384

Débit : 140 cm³/min. $P_e = 1,49$ atm. $U = 23,8$ cm/s HEPT : cm

Microlitres	1	2	5	10	20
n-hexane	1,3	1,3	2,08		4,06
n-nonane	0,542	0,542	0,59	0,61	0,806
n-décane	0,465	0,467	0,482		0,573
n-dodécane	0,34	0,345	0,354	0,395	0,555

Nous avons représenté sur les figures 45 et 46, la variation de la valeur mesurée de HEPT en fonction de la quantité de soluté injectée, dans le cas des 4 n-alcanes chromatographiés avec le débit du gaz vecteur égal à 80 cm³ par minute. Nous constatons ainsi que la quantité injectée de soluté joue un rôle très important vis-à-vis de la valeur de HEPT, puisque l'HEPT correspondant à 20 microlitres est 5 fois plus importante que celle qui correspond à 1 microlitre. D'autre part, cet effet néfaste des grandes quantités injectées paraît s'accroître lorsque le soluté présente un point d'ébullition très bas.

Enfin, nous avons précisé la variation de l'HEPT en fonction du débit du gaz vecteur, pour les 4 n-alcanes (figure 47). Nous avons choisi sur l'axe des ordonnées le rapport des valeurs de HEPT obtenues avec 20 et 1 microlitres. On peut alors remarquer qu'une augmentation du débit de gaz vecteur permet d'améliorer sensiblement la valeur de HEPT correspondant à une quantité importante de soluté. Ceci peut s'exprimer d'une autre façon en disant que l'élévation de la valeur du débit du gaz permet d'accroître la quantité injectée de soluté.

Sur un plan plus pratique, nous constatons ainsi qu'une quantité de l'ordre de 1 microlitre de soluté pur ne perturbe pas d'une façon sensible l'efficacité de la colonne.

II-3-B Influence de la nature du soluté

Les solutés divers peuvent être très différents, par leurs propriétés physiques et leurs propriétés chimiques, et l'on

comprend que la nature du soluté présente une influence en chromatographie. Les solutés à l'état de vapeur sont doués d'une conductivité thermique caractéristique et d'autre part, ils possèdent une stabilité vis-à-vis des rayonnements, qui est une caractéristique propre. Ainsi, la sensibilité de la détection d'un soluté varie selon le système de détection utilisée, et avec la nature du solvant élué.

Nous examinerons successivement deux mesures réalisables par chromatographie, qui permettent de caractériser un soluté et qui dépendent du point d'ébullition de ce soluté : la mesure du volume de rétention, et la mesure de la chaleur de solution. Enfin, nous préciserons la variation de l'efficacité d'une colonne avec la nature du soluté élué.

II-3-B-1 Variation du volume de rétention

La vitesse d'élution d'un soluté est proportionnelle à sa pression partielle et se trouve par suite être une fonction de sa tension de vapeur, cette fonction étant linéaire lorsque la loi de Raoult est respectée.

Dès les débuts de la chromatographie en phase vapeur, les auteurs se sont efforcés de découvrir les relations linéaires entre le volume de rétention des solutés et une caractéristique permettant de définir un composé dans sa famille chimique, le nombre d'atomes de carbone. Ainsi, James et Martin (52-3) montrèrent dans leur publication originale qu'il existait une relation

linéaire entre le logarithme du volume de rétention et le nombre d'atomes de carbone dans le cas d'acides gras élués sur une colonne contenant de la silicone et de l'acide stéarique. Ray (54-3) découvrit des relations semblables avec l'aide du phtalate de dinonyl comme solvant, et avec les solutés de la famille des paraffines, des alcools primaires, des formiates d'alcoyles, des acétates et des propionates d'alcoyles et des méthylcétones.

Martin et ses collaborateurs (52-4) présentèrent une autre façon intéressante, en représentant le volume de rétention en fonction de deux phases stationnaires. En utilisant une échelle proportionnelle dans chacun des deux cas en abscisse et en ordonnée, ils obtenaient une droite. Piérotti et son équipe (56-12) obtinrent des résultats identiques, en utilisant la valeur du logarithme du volume de rétention. Plus récemment, des auteurs essayèrent de relier le volume de rétention à une propriété physique du soluté et ainsi Franc (60-19) trouva une relation empirique entre le temps de rétention des phénols et la valeur de leur moment dipolaire.

Nous utiliserons dans la troisième partie cette relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention et le nombre d'atomes de carbone pour des paraffines normales. En effet, la chromatographie avec changement de débit, ce changement étant dans le sens de l'augmentation, les volumes de rétention sont considérablement réduits par rapport à la chromatographie classique avec un débit plus faible. Et il sera nécessaire, dans le cas de la chromatographie classique, de mesurer les valeurs du volume de rétention des alcanes à haut point

débullition en extrapolant les valeurs obtenues sur la droite précédente. Ces alcanes pourront être élués grâce à la chromatographie avec changement de débit et la mesure de leur volume de rétention sera faite sur le chromatogramme.

Il est une application fort connue de cette relation linéaire, à savoir la détermination des indices de rétention pour chaque composé élué. Cette notion a été créée par Kovats (58-18), et les développements qu'elle a permis ont été discutés plus tard par Chovin (61-17). Remarquons qu'elle permet notamment de classer d'une façon commode les solutés vis-à-vis de plusieurs phases, comme nous l'avons remarqué dans des travaux récents sur la Bentone 34 (66-2).

II-3-B-2 Valeur de l'énergie de solution

Lorsque le soluté se dissout dans le solvant, ce phénomène se produit avec un effet thermique, en général exothermique. Les molécules du soluté sont attirées par les molécules du solvant par des forces de cohésion qui peuvent être de différentes sortes. Il existe ainsi les forces d'orientation de Keesom qui ont lieu entre les dipôles permanents du soluté et du solvant. Les forces d'induction de Debye agissent entre un dipôle permanent appartenant soit au solvant, soit au soluté, et le dipôle induit dans l'autre phase. Enfin, les forces de dispersion, introduites par London, sont dûes à des interactions non-polaires entre le soluté et le solvant.

La contribution de chacune de ces forces dans l'énergie de solution varie avec les solutés et les solvants, comme le montrent des résultats partiels de Ketelaar (53-2).

La mesure de la chaleur de solution du soluté dans un solvant déposé sur le support, peut être effectuée par chromatographie en phase gazeuse, en éluant ce soluté à différentes températures, et en utilisant l'équation 3 introduite par Littlewood (55-2). Ainsi, Bosanquet et Morgan (56-3) ont déterminé la chaleur de solution du propane et du propène dans le triisobutène. De nombreux autres auteurs ont pareillement utilisé cette méthode (55-2) (56-11). Nous avons nous-mêmes à deux reprises, mesuré la chaleur de solution de solutés dans des phases stationnaires particulières. Une première fois, le soluté était représenté par un gaz corrosif comme le chlore et l'acide chlorhydrique (63-10) (Première Partie). La seconde fois, le soluté était constitué par un isomère des xylènes et la phase stationnaire était le mélange de bentone 34 et de graisse de silicones (66-2).

Pour conclure, on peut dire ainsi que la valeur de la chaleur de solution du soluté dans le solvant peut être un terme de comparaison entre plusieurs solutés vis-à-vis du même solvant.

II-3-B-3 Variation de HEPT avec la nature du soluté

Ainsi, avec la nature du soluté injecté, varient les grandeurs comme le volume de rétention et l'énergie de solution. Il est une autre caractéristique qui varie aussi avec le soluté, les

conditions opératoires demeurant constantes et qui est la valeur de HEPT.

On peut remarquer en effet que sur un chromatogramme, d'une façon générale, la valeur de HEPT croît lorsque grandit le volume de rétention. Ainsi, les produits doués d'un point d'ébullition élevé sont séparés avec la plus grande efficacité. Nous avons déjà observé ce phénomène en 1962 (62-7) en analysant des polyphényles. Le méta-triphényle possédait un volume de rétention égal à 1,75 fois le volume de rétention de l'isomère ortho, et le nombre de plateaux théoriques obtenu pour chacun des deux isomères, dans l'ordre de citation, était égal à 680 et 475. De même, au dernier quaterphényle élué, l'isomère méta-para, correspondait le nombre de 5.900 plateaux théoriques, alors que ce nombre n'atteignait que 990 pour le premier quaterphényle.

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus avec 4 alcanes normaux chromatographiés dans les conditions opératoires décrites dans le tableau 27. Les valeurs de HEPT correspondant à différentes vitesses linéaires du gaz vecteur, sont de plus en plus faibles, lorsque la masse moléculaire de l'alcane s'élève (figure 48) (tableau 29).

TABLEAU 29

Variation de HEPT avec la nature du soluté

Débit cm ³ /min	n-hexane (cm)	n-nonane (cm)	n-décane (cm)	n-dodécane (cm)
171,4	1,02	0,615	0,521	0,376
140	1,30	0,542	0,465	0,330
80	1,328	0,384	0,317	0,247
40	1,11	0,28	0,239	0,185
32	0,847	0,261	0,230	0,184
25	1,10	0,278	0,240	0,187
12,03	1,478	0,404	0,326	0,271

II-4 INFLUENCE DU SOLVANT EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les molécules de solvant exerçant des interactions avec les molécules du soluté, on comprend aisément que le solvant ait une grande influence sur l'efficacité de la séparation. Nous avons rappelé dans le chapitre précédent concernant l'influence du soluté, que ces interactions étaient de trois sortes : forces d'orientation de Keesom, forces d'induction de Debye et forces de dispersion de London. Ainsi, nous étudierons dans un premier paragraphe l'influence de la nature du solvant.

Ensuite, dans le chapitre suivant, nous analyserons un autre facteur concernant le solvant et qui présente une grande importance, l'influence de la quantité de solvant.

11-4-A Influence de la nature du solvant

Comme le rappelle Keulemans (59-1), le liquide choisi comme solvant dépend de la composition de l'échantillon analysé. En général il existe deux impératifs que doit remplir ce solvant pour être adopté en chromatographie. D'une part, il doit être suffisamment sélectif vis-à-vis des différents solutés. D'autre part, il doit posséder une capacité d'absorption pour les solutés volatils assez importante. Et enfin, notre expérience de la chromatographie à haute température nous amène à proposer le troisième impératif qu'est la résistance thermique élevée.

11-4-A-1 Sélectivité du solvant

Pour effectuer des séparations de solutés en utilisant la différence de leur point d'ébullition, ces composés appartenant à une série homologue comme les paraffines par exemple, le solvant choisi n'est pas sélectif et il constitue alors une phase dépourvue de polarité. Par contre, si les solutés appartiennent à des familles chimiques différentes, et s'ils sont polaires, il est nécessaire d'utiliser une phase stationnaire polaire. Ainsi, les hydrocarbures

aromatiques seront séparés avec l'aide d'un solvant comme le benzyl-diphényle, ou mieux encore par une phase stationnaire constituée par le mélange de graisse de silicones et de Bentone 34 (66-2). Les alcools et les amines peuvent être chromatographiés sur une phase liquide constituée par le polyéthylène glycol.

Le problème du classement des phases stationnaires a été abordé dès l'année 1956, durant le Premier Symposium sur la Chromatographie en Phase Gazeuse, tenu à Londres. Le comité a tenu en 1958 à recommander l'emploi comme solvant de comparaison, du squalane et du diméthylsulfolane pour l'analyse des gaz, et du squalane, du phtalate de dinonyl et de diglycérol pour l'analyse des solutés vaporisés. Ce comité a recommandé pareillement l'utilisation de solutés standards. Mais l'introduction de la notion de l'indice de rétention par Kovats en 1958 (58-18) a grandement facilité la comparaison des phases stationnaires entre elles, car elle permet avec l'injection d'alcanes normaux de construire la grille des indices sur laquelle viennent se placer les autres solutés en fonction de leur volume de rétention.

Selon les séparations désirées, nous avons été amenés à choisir des phases stationnaires classiques, ou des phases stationnaires originales. Ainsi, dans le cas de la chromatographie des gaz corrosifs comme le chlore et l'acide chlorhydrique, nous avons dû rechercher un solvant convenable et les phases stationnaires que nous avons préconisées étaient nouvelles puisqu'il s'agissait de méta-xylène ou de toluène (63-10). Dans le cas de la chromatographie des hydrocarbures aromatiques à un seul noyau, à plusieurs noyaux, ou à noyaux

condensés, nous avons utilisé la Bentone 34 mélangée à de la graisse de silicones ou à de l'huile de silicones, et nous avons essayé de préciser les phénomènes de l'adsorption de la Bentone en mesurant les indices de rétention et les chaleurs de solution de divers solutés. Pour réaliser la chromatographie avec changement de débit ou avec inversion de débit, nous avons employé un solvant connu et peu polaire, la graisse de silicones et ceci surtout à cause de sa résistance thermique élevée (62-7) (64-13) (65-11).

II-4-A-2 Capacité d'absorption du solvant

La valeur du coefficient de partage du solvant vis-à-vis des solutés à séparer est très importante, mais encore faut-il que le solvant puisse absorber une quantité suffisante de chacun des solutés. Ceci peut se réaliser d'une façon différente en souhaitant pour le coefficient de partage une valeur élevée.

Dans le cas simple de la chromatographie linéaire, le coefficient de partage demeure constant lorsque croît la concentration du soluté. Ce fait, d'ailleurs, ne reste valable que dans le cas où la concentration du soluté dans le solvant est bien inférieure à la concentration correspondant à la saturation, et ceci est d'autant plus aisément réalisé que la capacité d'absorption du solvant est grande. Lorsque cette capacité d'absorption est faible, la phase stationnaire est rapidement saturée et la chromatographie devient non-linéaire. Dans le cas de la chromatographie non-linéaire, il est de même intéressant de posséder un solvant à forte capacité, car ceci

permet d'injecter des quantités de soluté facilement détectables sans déformer par trop la courbe d'élution.

Si la capacité d'absorption du solvant n'est pas assez élevée, il peut être possible de réduire les inconvénients qui en résultent, en utilisant une concentration plus grande du solvant dans la phase stationnaire. Cependant, cette solution a des limites, car la concentration du solvant ne peut guère dépasser 25% en poids en général, à cause des difficultés de remplissage de la colonne.

Cette propriété du solvant est acquise en général lorsque le solvant a des propriétés chimiques ressemblant à celles des solutés, mais cependant ceci ne peut pas être considéré comme un critère absolu.

II-4-A-3 Résistance thermique du solvant

Nous avons précisé dans la Première Partie les inconvénients graves que provoque la résistance thermique insuffisante de la phase stationnaire.

D'une part, le solvant déposé sur le support se dégrade en produits plus volatils ou simplement est entraîné par le gaz vecteur, et l'enregistrement de la courbe d'élution se trouve grandement perturbée. A cet inconvénient majeur peuvent se joindre les ennuis dûs au dépôt du solvant dans les parties les plus froides. Rappelons aussi que certains produits comme la silice, peuvent former un dépôt très

stable sur les électrodes du détecteur à ionisation de flamme et le mettre par là définitivement hors d'usage.

D'autre part, cette évaporation provoque après un temps de travail peu élevé, une diminution notable de la concentration du solvant, et alors apparaissent d'autres ennuis qui sont la variation des temps de rétention des solutés et la diminution de l'efficacité de la séparation de la colonne.

Ces diverses réflexions nous ont amenés à choisir une phase stationnaire de bonne résistance thermique comme la graisse aux silicones (Siss) que nous avons préférée à un solvant plus classique comme la graisse Apiezon de résistance thermique moindre.

II-4-B Influence de la quantité de solvant

L'étude de l'influence de la quantité de solvant déposée sur le support vis-à-vis des caractéristiques de la chromatographie obtenue, a été assez peu étudiée. Deux auteurs (64-14) ont essayé de faire varier la quantité de solvant dans le but de réduire la longueur des temps de rétention. D'autres analystes, plus récemment encore, ont tenté de relier la valeur de HEPT à la concentration du solvant dans la phase stationnaire (65-13). Ainsi, ils ont pu constater que la valeur minimale de HEPT était obtenue lorsque cette concentration atteignait 10%.

La quantité de solvant présentant une grande influence sur la valeur de HEPT, et intervenant aussi comme un paramètre supplémentaire dans la variation de HEPT avec la vitesse linéaire du gaz vecteur, nous avons été amenés à l'étudier plus précisément avant d'entreprendre l'étude de la chromatographie avec variation de débit. Les différentes courbes de Van Deemter réalisées de façon expérimentales pourront ensuite être comparées avec les courbes obtenues par Keulemans et Kwantes (56-6)

II-4-B-1 Résultats expérimentaux

Nous examinerons successivement la préparation des phases stationnaires de concentrations différentes en solvant, la variation de la surface totale et de la porosité interne de ces phases stationnaires avec la teneur en solvant, et les courbes de Van Deemter obtenues avec chacune de ces phases.

Préparation des phases stationnaires :

Les phases stationnaires sont préparées de façon habituelle en imprégnant le chromosorb P (Johns-Manville) dans une solution de graisse de silicones (Siss) dans l'hexane. L'hexane est ensuite évaporé et la phase stationnaire est séchée dans un four rotatif. La concentration en graisse de silicones est déterminée directement en mesurant les quantités de support et de graisse de silicones introduites. La méthode convient bien lorsque la teneur en graisse n'excède pas 30% du poids du support, car au-delà de cette valeur, les grains s'agglutinent.

Surface totale et porosité des phases stationnaires :

La surface totale a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide, en utilisant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (38-1). L'isotherme d'adsorption étant du type 2 selon la classification de Brunauer, cette équation convient parfaitement pour ce calcul, comme nous l'avons noté dans un précédent mémoire consacré à la mesure des surfaces des tamis moléculaires (64-12). L'appareil à mesure de surfaces utilisé a été décrit précédemment (60-20) (64-15).

Les valeurs obtenues pour les surfaces totales de quatre phases stationnaires de concentration différente en solvant, sont résumées dans le tableau 30.

TABLEAU 30

Variation de la surface des phases stationnaires
en fonction de la concentration en solvant

Graisse de silicones %	0	5	15	20	25
surface totale m ² /g	3,4	2,5	1,84	1,60	1,55

Les conditions de désorption choisies pour les 5 phases stationnaires permettent au solvant de ne pas être décomposé. La température est égale à 60°C, et la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure.

Nous avons représenté les isothermes d'adsorption correspondant à 4 phases stationnaires de concentrations différentes en solvant (figure 49). Nous constatons ainsi que le volume d'azote adsorbé est fortement réduit lorsque la concentration en solvant est déjà égale à 5%. Une addition supplémentaire de solvant réduit quelque peu la surface, mais la valeur du volume adsorbé est peu modifiée. A partir de 15%, vraisemblablement les petits pores du support sont obturés par le solvant et il ne paraît par suite pas nécessaire de dépasser beaucoup cette valeur.

Tracés des courbes de Van Deemter pour les différentes phases stationnaires

Les courbes de Van Deemter relatives à la variation de HEPT en fonction de la valeur de la vitesse linéaire du gaz vecteur, ont été déterminées avec des phases stationnaires de concentrations différentes en soluté. Le support choisi a une granulométrie comprise entre 30 et 60 mesh, et la courbe de répartition est représentée sur la figure 42. Les caractéristiques des phases stationnaires employées et du remplissage dans les colonnes sont décrites dans le tableau 31.

TABLEAU 31

Conditions opératoires générales choisies
pour le tracé des courbes de Van Deemter

Longueur de la colonne : 3 mètres environ Diamètre intérieur de la colonne : 4 mm Température d'élution : 150°C Solvant : graisse aux silicones (Siss) Gaz vecteur : Hydrogène R (Air Liquide) Quantité injectée : 1 microlitre Solutés : n-nonane , n-décane , n-dodécane		
Concentration en solvant	Volume de la colonne vide	Poids de la phase stationnaire
5 %	37,6 cm ³	15,362 g
15 %	38,15 cm ³	16,236 g
20 %	37,7 cm ³	16,417 g
25 %	37,6 cm ³	16,898 g

Les courbes de Van Deemter obtenues avec ces quatre phases stationnaires en éluant les trois alcanes normaux cités, sont représentées sur les figures 50, 51, 52 et 53. La vitesse linéaire du gaz vecteur est déterminée en utilisant les

valeurs du volume de rétention de l'air et du volume libre de la colonne. Ainsi, la vitesse linéaire que nous avons choisie n'est pas la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie, mais elle représente la valeur de la vitesse moyenne dans la colonne.

II-4-B-2 Etude du transfert de masse

L'effet de la quantité de la phase stationnaire liquide déposée sur le support, est représenté par le troisième terme de l'équation de Van Deemter (équation 39) :

$$C \cdot U = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1 + k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_{liq.}} \cdot U \quad (85)$$

dans lequel l'épaisseur du film liquide d_f intervient par son carré. Si d_f est petit par rapport au diamètre des grains, comme cela se produit souvent, le volume de la phase liquide est égal au produit de l'aire du support par l'épaisseur du film. Nous avons pu constater que la surface totale varie peu lorsque le diamètre des grains diminue. Ainsi, d_f est indépendant de la granulométrie du support et ne dépend que de la concentration en solvant. Cependant, le coefficient de transfert de masse ne croît pas de façon proportionnelle au carré de l'épaisseur du film d_f , puisque le terme k' défini par la relation 40, croît très vite avec la concentration en solvant.

Les valeurs déterminées sur les courbes 50, 51, 52 et 53, pour le terme représentant le transfert de masse, sont regroupées dans le tableau 32. La concentration en solvant est exprimée en pour-cents et le coefficient C en secondes ($\times 10^3$).

TABLEAU 32

Valeurs du terme représentant le transfert de masse

Solvant	5 %	15 %	20 %	25 %
n-nonane		17,8	17	14,4
n-décane	10,4	13,2	12,8	14,5
n-dodécane	4,8	9,4	9,8	10

Ces résultats, obtenus avec les hydrocarbures normaux saturés comme le nonane, le décane et le dodécane, diffèrent un peu des résultats présentés par Keulemans et Kwantes (56-6) avec des solutés et un solvant différents, puisqu'il s'agissait du propane et du butane, et de l'hexadécane. Ainsi, la valeur de C correspondant à la concentration la plus faible en solvant n'est jamais négative, comme Keulemans le constatait à partir de 15%. Par contre, il est une analogie très nette entre ces deux séries de résultats, c'est que le coefficient de transfert de masse diminue lorsque croît le nombre d'atomes de carbone du soluté. Nous constatons ainsi, lorsque la phase stationnaire contient 20% de graisse

de silicones, que ce coefficient diminue de 25 pour-cent lorsque l'on passe du nonane au décane et de plus de 40 pour-cent lorsque l'on passe du nonane au dodécane (tableau 32).

Cette dernière constatation, à savoir que le coefficient de transfert de masse diminue régulièrement lorsque croît le nombre d'atomes de carbone du soluté, est d'une importance particulièrement grande dans l'utilisation de la chromatographie avec variation de débit. En effet, l'élévation de la vitesse linéaire du gaz vecteur pour achever l'élution du n-dodécane, provoquera un allongement modéré de la valeur de HEPT correspondant à cet hydrocarbure. D'ailleurs, on peut dire que cet allongement sera d'autant plus faible, que l'on approchera du dernier pic.

II-4-B-3 Conclusions

Le choix de la concentration en solvant de la phase stationnaire est ainsi déterminé en fonction d'un compromis entre l'influence contraire de deux paramètres. Une quantité importante de solvant permet d'injecter des quantités de soluté appréciables, et une durée de vie de la colonne plus longue lorsque la température est élevée. Par contre, à un faible pourcentage de solvant, correspond un volume de rétention plus faible et un coefficient de transfert de masse moins important. La valeur de 20 pour-cent de graisses de silicones a été choisie, pour respecter les impératifs du compromis.

TROISIEME PARTIE

CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION DE DEBIT
ET CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU
SENS DU GAZ VECTEUR (BACKFLUSHING)

I - INTRODUCTION GENERALE

=====

L'influence de la température sur la valeur du temps de rétention a été étudiée déjà bien avant 1960, et les résultats obtenus ont permis la construction et la commercialisation de chromatographes en phase vapeur équipés avec la programmation de température. Cependant, l'étude du rôle joué par le gaz vecteur dans l'élution des solutés, a été peu étudiée.

Après avoir précisé d'une façon assez approfondie l'influence de la vitesse linéaire du gaz vecteur sur l'élution des solutés, et notamment sur la valeur du temps de rétention et sur l'efficacité de la séparation (Seconde Partie), il nous a été possible dès l'année 1960 de définir une méthode nouvelle de chromatographie en phase vapeur, la chromatographie avec changement de débit du gaz (61-18) (62-7) (65-12). L'avantage essentiel de cette méthode était, en réduisant d'une façon importante le temps de rétention des derniers solutés élués, de permettre l'analyse qualitative et quantitative sur le même chromatogramme de mélanges dont les constituants présentent des points d'ébullition très différents, sans avoir recours à une séparation préalable.

Ces premiers travaux permirent d'ouvrir une voie nouvelle, comme l'a écrit Dal Nogare, de la Société du Pont de Nemours (66-5) : "Flow programming has received attention in the recent literature dating the early paper of Vergnaud" (62-7).

Dès l'année 1962, ainsi, apparurent les publications traitant de la chromatographie avec changement de débit, ou plutôt de son utilisation, de Valussi et Cofleri (62-28), de Hellyer et Kreyzer (63-16), de Costa et Koffer (64-15), de Mazor, Balla et Takacs (65-14) et de Struppe et Ber Bunzenger (65-15).

Simultanément, des recherches furent entreprises pour réaliser la construction de chromatographes équipés d'un ensemble permettant la variation ou la programmation du débit du gaz vecteur. Un brevet fut déposé par nos soins (61-18) concernant la variation discontinue et rapide de la valeur du débit. Plus tard, Evans (64-16) présenta un schéma de chromatographe avec changement de débit permettant d'analyser l'eau dans le chloroforme. Enfin, récemment, plusieurs auteurs décrivirent des chromatographes dont la programmation de pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne suivait une loi exponentielle du temps (64-17) (65-16) (65-17) (65-18).

La chromatographie avec variation de débit présentant souvent les mêmes avantages que la chromatographie avec température programmée, on comprend aisément que des études comparées aient pu être faites entre ces deux méthodes (64-18).

L'utilisation du changement de vitesse de l'élution des solutés fut étendue plus tard à la chromatographie en phase liquide et Locker (65-19) et Rosett (65-20) employèrent différents solvants pour réaliser le gradient d'élution. D'autre part, en chromatographie en phase vapeur, Locke et Melvan obtinrent une variation continue de la vitesse d'élution avec l'aide d'une phase stationnaire dont la concentration en solvant est répartie selon un gradient le long de la colonne (64-19).

Poursuivant plus en avant dans l'axe de recherche qu'est la chromatographie avec variation du débit du gaz vecteur, nous avons été amenés tout naturellement à étudier un cas particulier de cette méthode, et qui s'est révélé avoir une grande importance, la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (64-13) (65-12).

Dès l'année 1960, la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur était déjà fort employée, mais les auteurs ne l'utilisaient guère que pour balayer les constituants difficiles à éluer et ainsi pour nettoyer la phase stationnaire (59-19) (62-29) ou même le solvant d'une colonne capillaire (65-21). En général, l'opération se réalisait en deux étapes successives, sans piègeage intermédiaire. Les solutés très volatils étaient élués dans le sens direct et les solutés doués d'un point d'ébullition élevé, étaient balayés dans le sens inverse. De nombreux auteurs pouvaient ainsi analyser les gaz dans un mélange d'hydrocarbures peu volatils (60-21) (61-19) (61-20) (61-21) (62-30) (62-31). D'autres auteurs ont pu se débarrasser de traces d'eau en utilisant cette même méthode (60-22). La chromatographie avec inversion fut couplée avec une colonne de distillation (60-23). Janak et Chundela (59-20) réalisèrent l'analyse de l'alcool dans le sang, en utilisant d'une façon simultanée la méthode de l'étalon interne et la méthode de l'inversion. Enfin, Le Rosen (60-24) employa la même méthode que Janak pour analyser des oléfines.

Certains auteurs utilisèrent le système de détection dans les deux sens pour pouvoir retrouver sur le chromatogramme les pics des solutés qui ont subi l'inversion, et en général ils obtinrent ces solutés regroupés en un seul pic (58-19) (58-20) (58-21) (65-22).

La chromatographie avec inversion a pu être réalisée sur un ensemble de deux colonnes montées en série, ces deux colonnes contenant une phase stationnaire différente (61-22) (63-17) (64-20), et les résultats obtenus étaient en général très intéressants.

On peut dire qu'il fallut attendre les travaux de Villalobos et de ses collaborateurs (59-21) (63-18) pour que la chromatographie avec inversion ait une théorie élaborée. Les équations permettant de relier la valeur des temps de rétention des solutés aux différents paramètres furent établies et des mesures expérimentales sur les paraffines et les oléfines ont permis aux auteurs de les vérifier. Les résultats que Villalobos a obtenus ont ouvert la voie de la technique de la chromatographie avec inversion, et notre rôle a été de la parfaire et de la compléter dans le cas de la théorie générale. De plus, allant plus loin encore, nous avons pu associer la chromatographie avec inversion avec la chromatographie avec variation de débit. Nous avons élaboré de même une théorie simplifiée, qui si elle n'est valable que dans le cas des faibles pressions, permet de déterminer aisément à l'avance les conditions opératoires optimales pour la chromatographie avec inversion (64-13) (65-12).

Au fur et à mesure que s'est développée la théorie de la chromatographie avec inversion et que les auteurs ont employé cette méthode, les constructeurs de chromatographes ont réalisé des prototypes et des modèles, et déposé des brevets. La plupart des brevets déposés concernent l'automatisation de l'inversion (59-22) (63-19) (64-21) (65-23) et un auteur utilise cette méthode avec les colonnes capillaires (63-30).

Cette bibliographie ne serait pas complète si l'on ne présentait pas les résultats obtenus par Watanabe (65-24) en chromatographie en phase liquide. Pour cet auteur, en effet, l'inversion dans l'acide nitrique a permis la séparation du prométhium et de l'americium.

II - ETUDE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION

DE DEBIT DU GAZ VECTEUR

Au cours de l'étude de l'analyse chromatographique de constituants chimiques comme les polyphényles, nous avons été amenés à découvrir une méthode nouvelle de l'utilisation de la chromatographie, en élaborant la théorie de la chromatographie avec variation de débit (62-7) (65-12).

En effet, un des buts essentiels de la chromatographie est de permettre l'analyse quantitative des constituants d'un mélange, et le problème qui se pose souvent consiste à pouvoir éluer sur le même chromatogramme des produits doués de points d'ébullition très différents. Or, dans le cas de la chromatographie des polyphényles, on a constaté que ce problème était particulièrement délicat. Ainsi, lorsque l'on fait travailler la colonne à 290°C pour réaliser une bonne séparation du méta et du para-triphényle, en vue du dosage global des triphényles et du diphényle, les premiers quaterphényles sont élués difficilement et leurs pics sont très aplatis. De même, si l'on choisit la température de 320°C, l'élution des quaterphényles est obtenue assez aisément, mais le pic du diphényle est situé dans la trainée du pic du benzène et la séparation des isomères méta et para des triphényles n'est pas complète. Sur le même chromatogramme, on ne peut donc réunir les pics de produits comme le biphényle et l'isomère para-para des quaterphényles, dont les points d'ébullition diffèrent de 230°C.

Pour résoudre ce problème à l'aide de la chromatographie seule sans utiliser une distillation intermédiaire, deux solutions peuvent être envisagées : la chromatographie avec variation de température, ou la chromatographie avec variation du débit du gaz vecteur.

La chromatographie avec variation de température, si elle se révèle très intéressante pour réaliser une élution, présente de nombreux inconvénients dans le cas d'une analyse quantitative. Ainsi, la variation de température nécessite une reproductibilité très grande de toutes les conditions expérimentales. L'élévation de la température présente un danger pour la durée de vie de la phase stationnaire, comme nous l'avons précisé dans la Première Partie. Et à ces inconvénients majeurs, viennent s'ajouter des ennuis moindres, comme la variation de la vitesse linéaire du gaz vecteur due à l'augmentation de la viscosité du gaz vecteur correspondant à l'élévation de la température.

Pour schématiser quelque peu la méthode que nous allons décrire, nous pouvons dire que la chromatographie avec variation de débit est une chromatographie classique dans laquelle on fait varier le débit d'une façon discontinue en cours d'analyse. On examinera successivement la théorie que nous avons élaborée dans le cas général, et dans un cas très particulier, puis les résultats expérimentaux que cette méthode permet d'obtenir. En comparant alors les résultats obtenus par le calcul en utilisant les équations fournies lors de l'étude théorique, avec les résultats obtenus par l'expérience, on pourra déterminer la justesse et la précision de la méthode.

II-1 THEORIE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION DE DEBIT DU GAZ VECTEUR

On présentera successivement une théorie générale et rigoureuse de la chromatographie avec variation de débit du gaz vecteur, puis une théorie moins rigoureuse, valable seulement lorsque le gradient de pression est très faible, mais dont les résultats sont plus commodes à utiliser.

II-1-A Théorie générale de la chromatographie avec variation du débit du gaz vecteur

Nous avons vu dans la Seconde Partie que la circulation du gaz vecteur est provoquée en appliquant un gradient de pression de ce gaz le long de la colonne, et que la vitesse linéaire du gaz vecteur est ainsi définie par l'équation de Darcy (équation 41). D'autre part, dans le cas d'un gaz, on doit tenir compte de la compressibilité du volume en fonction de la pression et la relation de Boyle-Mariotte représente bien la variation du volume avec la pression (équation 42). Ainsi, nous avons montré que la pression du gaz vecteur varie le long de la colonne, selon l'équation 47 (59-1) que nous présentons à nouveau, et la courbe représentative de la variation apparaît sur les figures 34 et 35.

Sur la figure 54, nous avons schématisé la colonne de chromatographie, et noté les valeurs de la pression du gaz vecteur

pendant les deux étapes de l'élution. D'autre part, diverses variables doivent être utilisées pour permettre l'élaboration de la théorie générale. Pour les représenter de la façon la plus simple, nous choisissons les conventions d'appellations suivantes (tableau 32) :

TABLEAU 32

Convention d'appellation utilisée pour la chromatographie
avec variation de débit

P_x	: pression du gaz vecteur à l'abscisse relative x , exprimée en atmosphères
P_e et P_s	: pression du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie de la colonne, en atmosphères
T_r	: temps de rétention du constituant i pour parcourir la colonne (abscisse relative de 0 à 1) avec la vitesse linéaire U_s du gaz vecteur à la sortie
T_{ch}	: temps compris entre l'injection du constituant i et le changement de débit
T'_r	: temps de rétention du constituant i pour parcourir la colonne avec la vitesse linéaire U'_s du gaz vecteur à la sortie
x	: abscisse relative de la colonne, parcourue par le constituant i pendant le temps T_{ch} , avec la vitesse linéaire U_s

En considérant le fait souvent admis en chromatographie que le gaz vecteur et la colonne qu'il traverse constituent un ensemble isotherme, et si l'on admet que la variation de la pression du gaz vecteur obéit à la loi de Boyle-Mariotte, la pression P_x du gaz correspondant à l'abscisse relative x dans la colonne, est définie par la relation 47 :

$$P_x = \left[P_e^2 - x (P_e^2 - 1) \right]^{1/2} \quad (47)$$

lorsque la pression du gaz à la sortie est égale à 1 atmosphère.

Le temps nécessaire au constituant i , caractérisé par sa valeur du facteur de retardement R_F , pour parcourir la portion d'espace relatif compris entre x_1 et x_2 , est égal à :

$$T_{x_1}^{x_2} = R_F \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{u} \quad (86)$$

et en tenant compte de la relation de Boyle-Mariotte (équation 42), l'équation 86 peut s'écrire :

$$T_{x_1}^{x_2} = \frac{R_F}{U_s} \cdot \int_{x_1}^{x_2} P_x \cdot dx \quad (87)$$

L'équation 87 est une équation fondamentale car elle va permettre, en intégrant entre les limites d'intégration convenables, de calculer les valeurs des temps T_r , T_{ch} et T'_r .

En effet, en intégrant l'équation 87 entre les limites 0 et x , on obtient la valeur du temps T_{ch} compris entre l'injection et l'instant où l'on change le débit du gaz (équation 88).

$$T_{ch} = K \frac{p_e^3 - \left[p_e^2 - x (p_e^2 - 1) \right]^{3/2}}{p_e^2 - 1} \quad (88)$$

avec K défini par la relation 89 :

$$K = \frac{2 \cdot R_F}{3 \cdot U_s} \quad (89)$$

En intégrant l'équation 87 entre les limites 0 et 1, on obtient la valeur du temps de rétention T_r du constituant avec la vitesse linéaire U_s du gaz vecteur (équation 90).

$$T_r = K \cdot \frac{p_e^3 - 1}{p_e^2 - 1} \quad (90)$$

De même, on obtient la valeur de T'_r , en intégrant l'équation 87 entre les limites x et 1, avec la vitesse linéaire U'_s du gaz vecteur différente de la valeur précédente U_s (équation 91) :

$$T'_r = \frac{K'}{p_e'^2 - 1} \left\{ \left[p_e'^2 - x (p_e'^2 - 1) \right]^{3/2} - 1 \right\} \quad (91)$$

avec K' défini par la relation 92 :

$$K' = \frac{2 \cdot R_F}{3 \cdot U_s} \quad (92)$$

A partir des relations 88 et 90 définissant les valeurs des temps T_{ch} et T_r , on obtient en faisant le rapport de T_{ch} par T_r , la relation 93 dans laquelle n'apparaît pas la constante K .

$$\frac{T_{ch}}{T_r} (p_e^3 - 1) = p_e^3 - \left[p_e^2 - x (p_e^2 - 1) \right]^{3/2} \quad (93)$$

On tire alors aisément de l'équation 93 la valeur de l'abscisse relative x (équation 94) :

$$x = \frac{p_e^2 - \left[p_e^3 - (p_e^3 - 1) \frac{T_{ch}}{T_r} \right]^{2/3}}{p_e^2 - 1} \quad (94)$$

La vitesse linéaire du gaz vecteur est reliée au gradient de la pression dans la colonne par l'équation de Darcy (équation 41) et la valeur de la vitesse linéaire à la sortie de la colonne U_s est donnée par l'équation 95 :

$$U_s = - \frac{k}{\eta} \left(\frac{dp}{dx} \right)_{p = p_e, x = 1} \quad (95)$$

dans laquelle il est noté en indice du gradient de pression, la valeur de l'abscisse x correspondante, et la valeur de la pression du gaz à l'entrée de la colonne.

Le rapport des vitesses linéaires du gaz vecteur, pour l'abscisse relative égale à 1, dans les cas où la pression du gaz à l'entrée est respectivement égale à P_e et à P'_e , est alors égal à :

$$\frac{U_s}{U'_s} = \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x=1}^{P_e} / \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x=1}^{P'_e} = \frac{P_e^2 - 1}{P'^2_e - 1} \quad (96)$$

Les deux relations 89 et 92 qui définissent les valeurs de K et K' permettent de calculer K' :

$$K' = K \cdot \frac{U_s}{U'_s} \quad (97)$$

et l'équation 97 permet alors de relier K' au temps de rétention T_r , en utilisant l'équation 90 :

$$K' = T_r \cdot \frac{U_s}{U'_s} \cdot \frac{P_e^2 - 1}{P'^3_e - 1} \quad (98)$$

Le remplacement du rapport des vitesses linéaires du gaz U_s et U'_s par sa valeur donnée dans l'équation 96, permet de transformer l'équation 98, en exprimant K' uniquement en fonction de T_r et des pressions P_e et P'_e .

$$K' = T_r \cdot \frac{(P_e^2 - 1)^2}{(P_e^3 - 1)(P_e'^2 - 1)} \quad (99)$$

On constate alors en examinant les équations 91 et 99, qu'il est possible de former le rapport des temps T'_r et T_r , et le terme K' disparaît de l'équation 100 obtenue.

$$\frac{T'_r}{T_r} = \frac{(P_e^2 - 1)^2}{(P_e^3 - 1)(P_e'^2 - 1)} \left\{ \left[P_e'^2 - x(P_e'^2 - 1) \right]^{3/2} - 1 \right\} \quad (100)$$

En remplaçant dans l'équation 100, x par sa valeur notée dans l'équation 94, et en transformant quelque peu l'équation obtenue pour la rendre plus commode, on obtient enfin l'équation définitive 101, reliant les temps T_r , T'_r et T_{ch} aux valeurs de la pression P_e et P'_e du gaz à l'entrée de la colonne.

$$(101) \quad \left[\frac{T'_r}{T_r} \cdot \frac{(P_e^3 - 1)(P_e'^2 - 1)^2}{(P_e^2 - 1)} + 1 \right]^{2/3} = P_e'^2 - \frac{P_e'^2 - 1}{P_e^2 - 1} \left[P_e^2 - \left[P_e^3 - (P_e^3 - 1) \frac{T_{ch}}{T_r} \right]^{2/3} \right]$$

L'équation 101 obtenue est mal aisée à utiliser pour déterminer la valeur du temps T_r' lorsque l'on connaît les valeurs de la pression et des temps T_r et T_{ch} . Ainsi, nous avons jugé bon de tracer les courbes représentatives de la variation du rapport des temps $\frac{T_r'}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{ch}}{T_r}$, dans le cas de différentes valeurs, le résultat définitif de cette étude est de pouvoir calculer la valeur du temps de rétention du soluté lorsqu'il a été élué avec la méthode de la chromatographie avec variation de débit. La valeur de ce temps de rétention T est déterminée par la relation très simple (102):

$$T = T_{ch} + T_r' \quad (102)$$

Nous avons regroupé dans le tableau 32 les valeurs calculées pour les rapports $\frac{T_r'}{T_r}$ et $\frac{T}{T_r}$ correspondant à certaines valeurs choisies du rapport $\frac{T_{ch}}{T_r}$, la pression du gaz P_e étant maintenue égale à 1,095 atmosphères et la pression P_e' ayant des valeurs comprises entre 1,095 et 4 atmosphères.

TABLEAU 32

Variation du temps de rétention en fonction du temps après
lequel a lieu le changement de débit

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,50	0,75	1
$P'_e = 1,095$	$\frac{T'_r}{T_r}$	1	0,75	0,50	0,25	1
	$\frac{T}{T_r}$	1	1	1	1	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,50	0,75	1
$P'_e = 1,3$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,318	0,234	0,153	0,0736	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,318	0,484	0,653	0,824	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,50	0,75	1
$P'_e = 1,5$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,192	0,139	0,089	0,042	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,192	0,389	0,589	0,792	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,50	0,75	1
$P'_e = 2$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,098	0,069	0,043	0,02	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,098	0,319	0,543	0,77	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,15$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,634	0,473	0,314	0,153	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,634	0,723	0,814	0,903	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,20$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,475	0,353	0,233	0,113	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,475	0,603	0,733	0,683	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,25$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,318	0,282	0,185	0,09	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,381	0,532	0,685	0,84	1

$P_e = 1,095$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 4$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,035	0,024	0,014	0,005	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,035	0,274	0,514	0,755	1

Sur la figure 55 est représentée la variation du rapport des temps $\frac{T'_r}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{ch}}{T_r}$, pour diverses valeurs de la pression P'_e comprises entre 1,095 et 4 atmosphères et pour une valeur de la pression P_e égale à 1,095 atmosphères. Les calculs effectués avec l'équation 102 et dont les résultats apparaissent dans les troisièmes lignes du tableau 32, ont permis de représenter sur la figure 56 la variation du rapport $\frac{T}{T_r}$ en fonction des valeurs données au rapport $\frac{T_{ch}}{T_r}$.

Ainsi, dans le cas d'un constituant dont le temps de rétention est égal à T_r lorsque la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne atteint 1,095 atmosphères, la figure 56 permet de mesurer rapidement le nouveau temps de rétention obtenu correspondant au temps de changement de débit T_{ch} choisi, et à la valeur de la pression P'_e adoptée.

Dans les équations 101 et 102, la valeur donnée à la pression P_e au début de la chromatographie joue un rôle important et nous avons représenté les résultats analogues à ceux du tableau 32, avec des pressions P_e égales respectivement à 1,14 et à 2 atmosphères. Dans le tableau 33, la pression P'_e varie entre 1,14 et 4, alors que la pression P_e est maintenue égale à 1,14. Dans le tableau 34, P_e est égale à 2 atmosphères et P'_e varie de 2 et 6 atmosphères. Les courbes correspondantes sont les figures 57 et 58 pour le tableau 33, et 59 et 60 pour le tableau 34.

TABLEAU 33

Variation du temps de rétention en fonction du temps après lequel a lieu le changement de débit

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,14$	$\frac{T'_r}{T_r}$	1	0,75	0,5	0,25	0
	$\frac{T}{T_r}$	1	1	1	1	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,325$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,433	0,319	0,210	0,102	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,433	0,569	0,710	0,852	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,50$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,2834	0,2058	0,133	0,064	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,2834	0,456	0,633	0,814	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2,00$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,145	0,1025	0,064	0,029	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,145	0,3525	0,564	0,029	0

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,20$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,701	0,523	0,346	0,172	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,701	0,773	0,846	0,922	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,30$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,468	0,346	0,227	0,111	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,468	0,596	0,727	0,861	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,45$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,314	0,229	0,148	0,071	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,314	0,479	0,648	0,821	1

$P_e = 1,14$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 4$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,06	0,04	0,024	0,009	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,06	0,29	0,524	0,750	1

TABLEAU 34

Variation du temps de rétention en fonction du temps
après lequel a lieu le changement de débit

$P_e = 2$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2$	$\frac{T'_r}{T_r}$	1	0,75	0,5	0,25	0
	$\frac{T}{T_r}$	1	1	1	1	1

$P_e = 2$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2,5$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,682	0,505	0,329	0,16	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,682	0,755	0,829	0,91	1

$P_e = 2$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e =$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,522	0,383	0,246	0,116	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,522	0,633	0,746	0,866	1

$P_e = 2$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 4$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,36	0,261	0,165	0,075	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,36	0,511	0,665	0,825	1

$P_e = 2$	$\frac{T_{ch}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 6$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0,226	0,162	0,101	0,044	0
	$\frac{T}{T_r}$	0,226	0,412	0,601	0,794	1

On constate, en examinant les tableaux 32, 33 et 34, ainsi que les courbes correspondantes, le fait évident que le temps de rétention global T obtenu avec la chromatographie avec changement de débit diminue très vite lorsque l'on augmente la nouvelle pression P'_e ou lorsque la valeur donnée au temps T_{ch} est réduite. Ces tableaux, d'autre part, nous permettent de comparer les valeurs des temps de rétention obtenues de façon expérimentale avec les temps de rétention calculés avec l'aide de la théorie générale.

II-1-B Théorie simplifiée de la chromatographie avec variation de débit

Les résultats obtenus avec l'aide de la théorie générale étant difficiles à utiliser et nécessitant la construction d'abaques assez longues à réaliser, nous avons élaboré une théorie simplifiée de la chromatographie avec variation de débit. Cette théorie est un cas particulier de la théorie générale, puisqu'elle demeure valable seulement lorsque le gradient de pression du gaz vecteur est très faible, et elle a pu être vérifiée en chromatographiant les polyphényles (62-7).

D'après la définition du R_F , le temps de rétention d'un soluté doit varier d'une façon inversement proportionnelle à la vitesse linéaire du gaz vecteur, ou au débit de ce gaz. Ce fait, nous permet de relier la vitesse moyenne d'élution v du soluté au débit d du gaz vecteur par la relation très simple :

$$v = \frac{L}{t_r} = k \cdot d \quad (103)$$

dans laquelle : L est la longueur de la colonne

t_r est le temps de rétention du soluté

k est une constante caractérisant le soluté et qui est proportionnelle à son R_F .

Le gradient de pression étant très faible dans la colonne, on peut admettre que la vitesse d'élution en tout point de la colonne est toujours égale à la vitesse moyenne v .

A un instant choisi comme origine des temps, injectons deux produits A et B dont les températures d'ébullition sont respectivement égales à E_A et E_B , le débit du gaz vecteur ayant initialement la valeur d . Au temps t égal à $\frac{L}{k_A \cdot d}$, le soluté A sort de la colonne et le soluté B a parcouru la longueur x définie par la relation :

$$x = \frac{k_B}{k_A} \cdot L \quad (104)$$

Au temps T_{ch} , on augmente alors brusquement le débit du gaz vecteur qui prend la nouvelle valeur D . La vitesse d'élution du soluté B est alors égale à v_B :

$$v_B = k_B \cdot D \quad (105)$$

et le temps que met ce soluté pour parcourir la longueur $(L-x)$ de la colonne est par suite égal à :

$$T'_r = \frac{L - x}{k_B \cdot D} \quad (106)$$

ou encore à :

$$T'_r = \frac{L}{D} \cdot \frac{k_A - k_B}{k_A \cdot k_B} \quad (107)$$

Le temps de rétention du produit B qui a été chromatographié avec le changement de débit est alors donné par la relation 108 :

$$T = T_{ch} + T'_r = \frac{L \left[D \cdot k_B + d (k_A - k_B) \right]}{d \cdot D \cdot k_A \cdot k_B} \quad (108)$$

Si l'on n'avait pas modifié la valeur du débit, le temps de rétention du soluté B aurait été égal à :

$$t = \frac{L}{k_B \cdot D} \quad (109)$$

Il est alors intéressant de préciser le gain de temps réalisé avec l'utilisation de la chromatographie avec variation de débit. On peut le représenter par le rapport des temps de rétention

obtenus avec le changement de débit et sans variation du débit. Ce gain est alors défini par la relation 110 :

$$\text{gain} = \frac{d}{D} + \frac{k_A}{k_B} \cdot \frac{D - d}{D} \quad (110)$$

Cette équation peut permettre le calcul de la limite supérieure du gain. En effet, les temps de rétention des solutés peuvent être reliés à leur température d'ébullition par la formule :

$$\log T_r = a \cdot E \quad (111)$$

dans laquelle a est une constante qui dépend des conditions opératoires et notamment de la température d'élution.

En utilisant l'équation 111, la valeur du rapport

$\frac{k_B}{k_A}$ devient égale à :

$$\frac{k_B}{k_A} = \exp. a (E_A - E_B) \quad (112)$$

On comprend alors aisément que lorsque la différence entre les points d'ébullition des solutés A et B est suffisamment grande, de l'ordre d'une

centaine de degrés dans le cas des polyphényles, le rapport $\frac{k_B}{k_A}$ tend vers zéro, et la valeur limite du gain tend alors vers le rapport des débits du gaz vecteur (équation 113) :

$$\text{gain limite} \longrightarrow \frac{d}{D} \quad (113)$$

Cette théorie a été développée dans une publication antérieure (62-7) et le temps au bout duquel a lieu le changement de débit était choisi égal au temps de rétention d'un soluté doué d'une grande volatilité selon le principe présenté dans un Brevet que nous avons déposé (61-18).

Il est fort aisé de transformer les calculs précédents, en ne faisant intervenir qu'un seul soluté et en déterminant le temps de rétention de ce soluté en fonction du temps de changement de débit et du temps de rétention obtenu avec la chromatographie classique. Ainsi, le soluté parcourt l'espace x avec le débit d du gaz vecteur, et le temps T_{ch} est égal à :

$$T_{ch} = \frac{x}{k \cdot d} \quad (114)$$

De même, le temps T'_r nécessaire au soluté pour parcourir l'espace restant $(L-x)$ avec le débit D est égal à :

$$T'_r = \frac{L - x}{k \cdot D} \quad (115)$$

En tenant compte des équations (103) et (114), il est possible de remplacer L et x par leur valeur en fonction de T_{ch} , et l'équation 115 peut s'écrire, après une simplification par k :

$$T'_r = (T_r - T_{ch}) \frac{d}{D} \quad (116)$$

Le temps de rétention du soluté élué avec la chromatographie avec changement de débit peut alors être calculé à l'aide de la relation 117 :

$$T = T_{ch} + T'_r = T_{ch} + (T_r - T_{ch}) \frac{d}{D} \quad (117)$$

Cette équation 117, qui est obtenue par le développement de la théorie simplifiée, reste bien entendu valable dans le seul cas où le gradient de pression du gaz vecteur est très faible, c'est-à-dire lorsque la pression à l'entrée de la colonne n'est pas supérieure à 1,1 atmosphères. Cependant, dans ce cas particulier, elle présente le grand avantage d'être très simple et d'emploi particulièrement commode.

II-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE POUR LA CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION DE DEBIT

L'appareillage nécessaire pour réaliser le changement de débit en cours d'élution est représenté sur la figure 61. Cet ensemble très simple, mais commode et très précis, a fait l'objet du brevet que nous avons déposé (61-18). La pression du gaz vecteur indiquée par le manomètre M est maintenue constante. Le robinet R à deux voies parallèles permet de faire écouler le gaz vecteur au travers de la voie V_1 ou de la voie V_2 . La voie V_2 est un tuyau sans perte de charge et lorsqu'elle est utilisée, on obtient le débit D du gaz. La voie V_1 est constituée par une colonne présentant une perméabilité assez faible et lorsqu'elle est utilisée, le débit du gaz est égal à d. Ainsi, avec un jeu de colonnes de pertes de charges différentes, on peut obtenir différentes valeurs du débit d.

La chromatographie d'un mélange avec le changement de débit est réalisée aisément. Pour éluer lentement les solutés doués d'un bas point d'ébullition, afin d'obtenir pour eux une bonne séparation, on utilise le faible débit d du gaz vecteur. Après le temps défini T_{ch} , on modifie la valeur du débit avec l'aide du robinet R. Il est nécessaire de préciser avec soin ce temps T_{ch} , si l'on veut réaliser avec soin l'analyse. Dans le texte du brevet (61-18) et dans la publication antérieure (62-7), nous avons choisi ce temps égal au temps de rétention du méta-triphényle multiplié par 1,2 pour effectuer l'analyse quantitative simultanée des

triphényles et des quaterphényles. Avec un chronomètre, l'erreur absolue est inférieure à 1 seconde, alors que les temps de rétention sont de l'ordre de 6 minutes. Nous avons pu constater, après de nombreuses manipulations répétées, la reproductibilité de la valeur des débits du gaz vecteur et la rapidité du changement de débit. Les débits de l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur ont été mesurés avec une grande précision à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. On a pu ainsi constater que les valeurs de débits d et D sont reproductibles avec une précision de l'ordre de 0,5 pour-cent. Pour apprécier la rapidité du changement de débit, on a dû mesurer d'une façon continue le débit durant la rotation du robinet. Cette mesure a montré que le temps écoulé entre l'instant où l'on tourne le robinet et l'instant où le débit D s'établit est constant et que sa valeur dépend à la fois de la valeur du débit D et du volume libre de la colonne. Ainsi, ce temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre peut être déterminé avec une grande précision.

II-3 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION DE DEBIT

L'étude expérimentale de la chromatographie avec variation de débit a été réalisée dans deux cas différents, en utilisant dans le premier cas la théorie générale et dans le deuxième cas, la théorie simplifiée. Nous examinerons surtout la concordance entre les valeurs des temps de rétention des solutés mesurés et les valeurs correspondantes

obtenues par chacune des deux théories. Nous nous intéresserons aussi à l'amélioration de l'efficacité de la colonne, en examinant le nombre de plateaux théoriques obtenu avec la chromatographie avec variation de débit. Et enfin, dans le cas de la séparation des triphényles, nous présenterons les résultats obtenus pour l'analyse quantitative des isomères.

II-3-A Comparaison des temps de rétention avec les résultats de la théorie générale

Pour comparer les temps de rétention obtenus lors des expériences avec les temps calculés avec l'aide des équations fournies par la théorie générale, nous avons choisi des alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 6 et 16. Les conditions opératoires générales choisies sont décrites dans le tableau 35.

TABLEAU 35

Chromatographie avec changement de débit des alcanes normauxConditions opératoires générales

Chromatographe : Perkin-Elmer 116, avec thermistances

Colonne : longueur 3 mètres - diamètre intérieur : 4 mm

Phase stationnaire : support : célite 30-60 mesh : 80% - 3% bentone 34 (CECA) - 17% graisse silicones (Siss)

Température de la colonne : 156°C

Gaz vecteur : hydrogène

Débits du gaz : d et D mesurés dans chaque cas

Pressions à l'entrée : P_e et P'_e mesurées dans chaque cas

Quantité injectée : 2 microlitres de mélange d'alcanes

II-3-A-1 Influence de la valeur du temps de changement de débit du gaz

Les conditions opératoires sont les conditions opératoires générales, décrites dans le tableau 35, et les conditions opératoires concernant les pressions et les débits du gaz vecteur sont décrites en tête du tableau 36. Les temps de rétention sont exprimés en secondes, et le temps de changement de débit est choisi égal à 274 secondes dans un premier cas et à 59,7 secondes dans le second. Les calculs pour

déterminer la valeur du temps de rétention des solutés ne sont pas effectués avec l'équation 101, mais avec les coordonnées de la courbe de la figure 58 correspondante à la pression P_e égale à 1,14 atmosphères et à la pression P'_e égale à 1,325 atmosphères. On peut ainsi constater dans les deux cas, que les valeurs de temps de rétention calculés avec l'aide de la théorie générale coïncident assez bien avec les valeurs expérimentales. De plus, il faut remarquer que les valeurs expérimentales des temps de rétention des deux alcanes en C 14 et en C 16 n'ont pas pu être mesurées sur le chromatogramme à cause de leur longueur et surtout à cause de la largeur des pics correspondants. Nous avons donc dû déterminer ces valeurs par approximation en tenant compte de la relation linéaire entre les indices de rétention des alcanes normaux et de leur nombre d'atomes de carbone.

TABLEAU 36

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la
chromatographie avec changement de débit

Alcanes	T_r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 7	45,1			$P_e =$ 1,14 atm	$d =$ 44,5 cm ³ /mn
C 8	75,9				
C 9	129				
C 10	220				
Chang [†]	274				
C 12	605	420	418	$P'_e =$ 1,325 atm	$D =$ 146 cm ³ /mn
C 14	(1740)	905	902		
C 16	(5010)	2290	2300		

TABLEAU 37

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la chromatographie
avec changement de débit

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 6	24,1			P _e = 1,14atm	d = 44,5cm ³ /mn
C 7	45,4				
Chang [†]	59,7				
C 8	73,9	67,2	65,2	P' _e = 1,325 atm	D = 146cm ³ /mn
C 9	129	89,9	88,6		
C 10	220	125	128		
C 11	605	286	293		
C 14	(1740)	732	783		
C 16	(5010)	1890	2200		

II-3-A-2 Influence de la valeur de la nouvelle
pression du gaz vecteur

Pour préciser l'influence de la valeur donnée à la nouvelle pression du gaz vecteur après le changement de débit, nous avons repris les expériences précédentes dont les résultats sont regroupés dans les tableaux 36 et 37, en donnant une nouvelle valeur à la pression

P'_e et par suite au débit D . La nouvelle valeur de la pression P'_e est supérieure à la valeur précédente, puisqu'elle atteint 1,45 atmosphères. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 38 et 39, et dans chacun des deux, nous avons conservé la même valeur du temps T_{ch} de changement de débit que celle que nous avons choisie dans les tableaux 36 et 37.

TABLEAU 38

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la
chromatographie avec changement de débit

Alcanes	T_r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 7	24,1			$P_e =$ 1,14atm	$d =$ 44cm ³ /mn
C 8	73,9				
C 9	129				
C 10	220				
Chang [†]	277				
C 12	605	392	376	$P'_e =$ 1,45atm	$D =$ 185cm ³ /mn
C 14	(1740)	745	731		
C 16	(5010)	1655	1750		

TABLEAU 39

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la chromatographie
avec changement de débit

Alcanes	T_r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 6	24,1			$P_e =$ 1,14atm	$d =$ 44,5cm ³ /mn
C 7	45,4				
Chang ^t	61,7				
C 8	73,9	69,6	65	$P'_e =$ 1,45atm	$D =$ 185cm ³ /mn
C 9	129	85,6	81,3		
C 10	220	112	110		
C 12	605	231	230		
C 14	(1740)	573	583		
C 16	(5010)	1620	1635		

On constate ainsi que si l'on a intérêt à réduire au maximum la valeur du temps de changement de débit T_{ch} pour éluer le plus longtemps possible le soluté avec la valeur élevée du débit du gaz vecteur, on doit choisir aussi soigneusement la valeur de la nouvelle pression P'_e pour réduire le temps de rétention du soluté. Ainsi, dans le cas de l'alcane normal en C 16, le fait d'employer une pression P'_e égale à 1,45 atmosphères au lieu d'une pression de 1,325 atmosphères, permet de réaliser un gain de temps de près de 20 pour-cent lorsque le temps T_{ch} est égal à 59,7 secondes et de près de 30 pour-cent lorsque le temps T_{ch} atteint 275 secondes. Lorsque le temps T_{ch} ne peut être réduit

suffisamment, à cause de la présence de solutés doués d'un bas point d'ébullition et dont l'élution pourrait être perturbée par le débit élevé, il est particulièrement intéressant de choisir une nouvelle pression P_e élevée pour diminuer la longueur du temps de rétention.

II-3-A-3 Influence de la première valeur de la pression du gaz vecteur

Il peut être d'un intérêt réel d'éluer les premiers constituants avec un débit très faible pour faire travailler la colonne dans les conditions optimales pour l'efficacité. Nous avons ainsi analysé le même mélange d'alcanes en choisissant une valeur de la pression très faible avant le changement de débit. Les résultats obtenus sont regroupés dans les deux tableaux 40 et 41, le temps de changement de débit étant différent dans chacun des deux.

TABLEAU 40

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la chromatographie
avec changement de débit

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 6	45,1			P _e = 1,095atm	d = 30cm ³ /mn
C 7	78,2				
C 8	135				
C 9	231				
C 10	389				
C 12	1090	1935	2035	P' _e = 1,29atm	D = 120cm ³ /mn
Chang [†]	1550				
C 14	(3160)				
C 16	(9110)	3320	3820		

TABLEAU 41

Temps de rétention des alcanes obtenus avec la
chromatographie avec changement de débit

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 6	45,1			P _e = 1,095atm	d = 30cm ³ /mn
C 7	78,2				
C 8	135				
C 9	231				
C 10	389				
Chang ^t	478				
C 12	1090	738	665	P _e = 1,29atm	D = 120cm ³ /mn
C 14	(3160)	1170	1310		
C 16	(9110)	2560	3230		

Les valeurs mesurées et calculées du temps de rétention des solutés qui ont subi le changement de débit diffèrent un peu plus dans ce dernier cas. Mais il faut retenir que les calculs sont réalisés en utilisant des valeurs extrapolées du temps de rétention et qui étant très élevées à cause du faible débit, sont connues avec une faible précision. On peut notamment constater ce fait en comparant les résultats obtenus pour l'hexadécane notés dans le tableau 40.

II-3-B Comparaison des temps de rétention avec les résultats de la théorie simplifiée

La comparaison entre les valeurs des temps de rétention obtenus de façon expérimentale avec les valeurs des temps calculés avec l'aide de l'équation 117 qui est le fruit de la théorie simplifiée, peut-être faite fort aisément. Pour cela, nous reprenons les valeurs des temps de rétention des alcanes groupées dans les tableaux 37, 39 et 41 et nous calculons les temps de rétention avec l'équation 117 en utilisant lorsqu'il y a lieu, les valeurs extrapolées des temps T_r .

Les différents résultats sont regroupés dans les trois tableaux 42, 43 et 44, et les temps de rétention sont exprimés en secondes. Dans une colonne supplémentaire, nous avons noté l'erreur relative entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. Nous devons constater que la théorie simplifiée ne permet pas d'obtenir des résultats très proches des valeurs expérimentales, puisque l'erreur relative entre les deux valeurs est rarement inférieure à 10%. Cependant, il faut remarquer que cette erreur relative devient de plus en plus faible lorsque la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne est réduite, c'est-à-dire lorsque l'on travaille dans le domaine de validité de la théorie simplifiée.

TABLEAU 42

Temps de rétention des alcanes - Valeurs expérimentales
et valeurs calculées avec la théorie simplifiée

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 6	24,1				d = 44,5 cm ³ /mn
C 7	45,4				
Chang [†]	59,7				
C 8	73,9	67,2	64,1	5%	D = 146 cm ³ /mn
C 9	129	89,9	80,8	11%	
C 10	220	125	108,6	13	
C 12	605	286	226	21	
C 14	(1740)	732	572	22	
C 16	(5010)	1890	1570	17	

TABLEAU 43

Valeurs expérimentales et valeurs calculées avec
la théorie simplifiée

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 10	220				d = 44,5 cm ³ /mn
Chang [†]	277				
C 12	605	392	356	9%	D = 185 cm ³ /mn
C 14	(1740)	745	629	16	
C 16	(5010)	1655	1415	14,5	

TABLEAU 44

Valeurs expérimentales et valeurs calculées avec
la théorie simplifiée

Alcanes	T _r	T mesuré	T calculé	Pression	Débit
C 12	1090				d = 30
Chang ^t	1550				cm ³ /mn
C 14	(3160)	1935	1952	1%	D = 120
C 16	(9110)	3320	3440	3,5%	cm ³ /mn

II-3-C Influence de la variation de débit sur l'efficacité de la colonne

Nous avons précisé dans la Seconde Partie le rôle important que jouait la vitesse linéaire du gaz vecteur vis-à-vis de la valeur de l'efficacité de la colonne. De plus, nous avons remarqué sur la figure 48, que la valeur de HEPT d'une colonne dépendait de la nature du soluté, et qu'ainsi le nombre de plateaux théoriques était d'autant plus élevé que la condensation en carbone des alcanes normaux était grande. Enfin, un autre fait et qui mérite d'être examiné, est que, aux vitesses élevées, la pente de la courbe représentant la variation de HEPT avec la vitesse linéaire du gaz vecteur, diminue pareillement lorsque la masse moléculaire de l'alcane croît. En effet, le transfert de masse est réalisé plus facilement avec un soluté très volatil.

Ainsi, l'ensemble de ces constatations nous amène à penser qu'une augmentation de la valeur du débit du gaz qui provoque une élévation de la vitesse linéaire, peut-être favorable pour l'efficacité de la colonne. Nous avons ainsi calculé dans le tableau 45 la valeur de HEPT correspondant au dodécane normal chromatographié d'une part avec un débit de 44,5 cm³/minute et d'autre part, avec la variation de débit en cours d'élution représentée dans les tableaux 37 et 39.

TABLEAU 45

Valeurs de HEPT du dodécane élué avec la chromatographie
classique et avec le changement de débit

Chromatographie classique (tableau 37)	
Débit : 44,5 cm ³ /mn	<u>HEPT = 0,775 cm</u>
Chromatographie avec changement de débit (tableau 37)	
Débit : 44,5 cm ³ /mn et 146 cm ³ /mn	
$T_{ch} = 59,7 \text{ s}$	<u>HEPT = 0,228 cm</u>
Chromatographie avec changement de débit (tableau 39)	
Débit : 44,5 cm ³ /mn et 185 cm ³ /mn	
$T_{ch} = 61,7 \text{ s}$	<u>HEPT = 0,188 cm</u>

Il est pareillement intéressant de comparer le nombre des plateaux théoriques que nous avons trouvés (62-7) avec les polyphényles. Ces polyphényles avaient été chromatographiés avec les conditions opératoires indiquées dans le tableau 46 ; les valeurs du nombre de plateaux théoriques correspondant aux triphényles élués sans changement de débit et aux quaterphényles qui ont subi la variation de débit, sont représentées dans le tableau 47.

TABLEAU 46

Conditions opératoires de la chromatographie avec changement de débit des triphényles

Colonne : longueur 3,5 mètres - diamètre intérieur 6 mm

Support : Cérite C 22 (30-60 mesh)(Johns-Manville) 80%

Phase stationnaire : graisse aux silicones (Siss) : 20%

Température : colonne 290°C

injecteur 380°C

Débits d'hydrogène : $d = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$ - $D = 180 \text{ cm}^3/\text{mn}$

$T_{ch} = 1,2 T_r$ du méta-triphényle

TABLEAU 47

Nombre de plateaux théoriques correspondant
aux polyphényles

Soluté	Point d'ébullition	Débit	Nombre de plateaux
ortho-triphényle	334°C	100 cm ³ /mn	475
méta-triphényle	375	100 cm ³ /mn	680
Chang [†] de débit		180 cm ³ /mn	
triphénylène	430		990
o-m-quaterphényle	440		1300
1-2-4-triphénylbenzène	450		1300
m-m-quaterphényle	480		4500
m-p-quaterphényle	490		5900

On constate ainsi dans le tableau 47 que le nombre de plateaux théoriques est dix fois plus élevé dans le cas des isomères méta-méta- et méta-para des quaterphényles élués avec la variation de débit que dans le cas de l'ortho-triphényle élué avec la chromatographie classique.

II-3-D Analyse quantitative avec la chromatographie avec changement de débit

Comme nous l'avions remarqué dès l'année 1962, dans le cas de l'analyse des polyphényles (62-7), l'intérêt principal de la méthode de la chromatographie avec changement de débit, outre la réduction de temps obtenue, c'est qu'elle permet aisément une analyse quantitative précise des solutés. Ainsi, pour préciser la justesse des résultats obtenus, nous avons préparé des solutions étalons contenant des pourcentages déterminés des polyphényles cités dans le tableau 47 et nous avons ensuite analysé ces solutions par chromatographie. Nous représentons dans le tableau 48, les valeurs des pourcentages obtenus à l'aide des mesures chromatographiques avec les pourcentages pondéraux. Les résultats cités dans ce tableau permettent de montrer que la précision est du même ordre de grandeur que ce soit pour l'analyse des trois premiers constituants qui n'ont pas subi le changement ou que ce soit pour l'analyse des derniers constituants élués avec le changement de débit.

TABLEAU 48

Analyse quantitative des polyphényles avec la
chromatographie avec changement de débit

soluté	SP 1	SA 1	SP 2	SA 2	SP 3	SA 3
ortho-triphényle	9,8	9,8	10	10	10,2	10,1
méta-triphényle	9,6	9,9	9,8	9,8	9,5	9,5
para-triphényle	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6
triphénylène	11,2	11,1	5,7	5,6	15,1	15,3
o-m-quaterphényle	14,8	14,8	9,3	9,3	9,3	9,5
l-2-4-triphénylbenzène	14,7	14,8	5,3	5,2	14,7	15,1
m-m-quaterphényle	33,3	33,1	16,9	17,1	25,5	25,5
m-p-quaterphényle	6,0	5,8	3,0	2,9	4,5	4,5
p-p-quaterphényle	0	0	39,4	39,4	9,7	9,6

Dans le tableau 48, SP 1, SP 2 et SP 3 représentent les pourcentages pondéraux de trois solutions étalons et SA 1, SA 2 et SA 3, sont les pourcentages obtenus avec les mesures réalisées sur les chromatogrammes.

II-4 INTERET DE L'EMPLOI DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC VARIATION DE DEBIT

Les avantages que confère l'emploi de la chromatographie avec changement de débit pour éluer sur le même chromatogramme un

mélange de solutés doués de point d'ébullition très différents, sont si évidents que le problème de la comparaison de cette méthode avec la chromatographie avec programmation de température se pose.

Cette dernière méthode a pour elle l'avantage d'exister, grâce à la fabrication en série de fours à température programmée. Remarquons cependant que la variation de débit, surtout si elle est discontinue, est très simple à adapter sur n'importe quel chromatographe et elle ne nécessite qu'une vanne et un jeu de pertes de charge.

Comme la méthode utilisant la programmation de température, la technique du changement de débit permet de réduire considérablement la valeur des temps de rétention des solutés doués d'un point d'ébullition élevé. Nous avons présenté ainsi sur la figure 62 le chromatogramme des triphényles élués avec un faible débit et des quaterphényles élués avec un débit plus élevé (62-7). Il faut remarquer que dans les conditions de température nécessaire pour l'emploi de cette colonne, l'élution complète des quaterphényles ne serait pas possible avec la faible valeur du débit du gaz vecteur. Nous avons représenté aussi sur les figures 63 et 64 les chromatogrammes d'alcane normaux en employant successivement la chromatographie classique et la chromatographie avec changement de débit. On constate ainsi dans le deuxième cas que l'on peut éluer l'hexadécane, alors que dans le premier cas, seul le dodécane peut être élué de façon correcte.

Les théories élaborées, qu'il s'agisse de la théorie générale ou de la théorie simplifiée acceptable pour les très faibles débits de gaz, sont vérifiées par les mesures expérimentales d'une assez belle façon. Les équations obtenues relient les différents paramètres, et permettent ainsi de déterminer à l'avance les conditions opératoires optimales nécessaires pour réaliser une élution. Les diverses courbes que nous avons tracées permettent rapidement de choisir ces conditions.

La finesse des pics est bien meilleure lorsque l'on emploie la chromatographie avec variation de débit. Cela tient au fait que pour chaque soluté, il est possible de travailler avec la vitesse linéaire du gaz vecteur correspondant à la valeur minimale de HEPT.

Enfin, un avantage essentiel de cette méthode, est qu'elle permet de résoudre les problèmes posés par l'analyse quantitative lorsque le mélange comprend des solutés doués de points d'ébullition très différents. La précision est certainement meilleure que celle que l'on peut obtenir avec la chromatographie avec programmation de température. Les effets de la volatilité ou de la décomposition de la phase stationnaire sont très réduits, et la durée de vie d'une colonne peut être très longue, fait que l'on ne peut pas toujours affirmer lorsque l'on utilise la programmation de la température.

III - CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU SENS DU

=====

GAZ VECTEUR (BACKFLUSHING)

=====

Après avoir déterminé quelque peu les possibilités qu'offrait la variation du débit du gaz vecteur, notamment celle de se présenter comme un moyen commode pour réaliser le "changement de vitesse" de l'élution des solutés, nous avons été ensuite amenés à étudier comme un prolongement de cet axe de recherches, un mode de chromatographie un peu nouveau, celui de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur au cours de l'élution. Cette utilisation particulière de la chromatographie est très récente et les rares utilisateurs de l'inversion des gaz songent essentiellement à balayer de la colonne les solutés très peu volatils qui pourraient surcharger la phase stationnaire ou être élués d'une façon intermittente et incontrôlable. Notre étude concernant la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur innove donc en ce sens qu'avec l'aide des détecteurs travaillant durant le sens direct du gaz vecteur et durant le sens inverse, les solutés élués sont analysés d'une façon qualitative et quantitative.

En effet, si l'on convient d'appeler sens direct le sens du gaz vecteur de la chromatographie habituelle et sens inverse le sens opposé à ce sens, on peut définir la chromatographie avec inversion des gaz comme une chromatographie qui utilise dans la même colonne le gaz vecteur selon le sens direct, puis selon le sens inverse. Ainsi, les produits les plus volatils sont élués vers la sortie de la colonne avec le gaz vecteur dirigé dans le sens direct et dès que le sens du gaz vecteur

est inversé, les solutés les plus retenus par la phase stationnaire et qui ne sont pas encore sortis de la colonne, sont refoulés dans l'autre sens et sortent ainsi à l'entrée de la colonne qui joue provisoirement le rôle de la sortie. Dans ce dernier cas, le rôle des deux détecteurs est inversé puisque le détecteur choisi comme référence durant le sens direct du gaz vecteur voit passer les produits qui ont subi l'inversion et que le second détecteur joue pendant le même temps le rôle du détecteur de référence.

III-1 THEORIE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU GAZ VECTEUR

Le développement d'une théorie générale de la chromatographie avec inversion du gaz vecteur permet d'établir des équations reliant le volume de rétention des solutés élués et les valeurs de la pression du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie de la colonne. Ensuite, nous élaborons une théorie simplifiée valable seulement dans le cas où le gradient de pression du gaz vecteur est très faible, mais qui présente l'intérêt de permettre l'obtention d'équations commodes.

III-1-A Théorie générale de la chromatographie avec inversion du gaz vecteur

La chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur étant un cas particulier de la chromatographie avec variation de débit, la première partie des calculs pourra être empruntée au paragraphe

I-1-A, consacré à l'élaboration de la théorie générale de la chromatographie avec changement de débit.

La colonne a été schématisée sur la figure 62, et nous avons fait apparaître toutes les variables que nous regroupons dans le tableau 49.

TABLEAU 49

Termes employés pour la chromatographie avec backflushing

T_r	: temps de rétention du soluté en chromatographie classique avec la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne égale à U_s
T_{bf}	: temps écoulé entre l'instant où a lieu l'injection et l'instant où le sens du gaz est inversé
x	: partie de la colonne parcourue par le soluté pendant le temps de backflushing T_{bf} avec la vitesse linéaire du gaz égale à U_s
T'_r	: temps nécessaire au soluté pour parcourir la longueur x de la colonne en sens inverse avec la vitesse linéaire du gaz égale à U'_s
P_e	: est la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne (exprimée en atmosphères) avant le backflushing
P'_e	: est la pression du gaz vecteur à la sortie de la colonne (en atmosphères) après l'inversion du sens du gaz vecteur
T	: est le temps de rétention global du soluté avec la chromatographie avec backflushing

En admettant, comme nous l'avons fait dans le cas de la chromatographie avec variation de débit, que le gaz vecteur et la colonne qu'il traverse constituent un ensemble isotherme, et que d'autre part la pression de ce gaz vecteur est régie par la loi de Mariotte, et qu'enfin le débit du gaz vecteur est provoqué par l'existence d'un gradient de pression défini par la loi de Darcy (équation 41), la pression du gaz correspondant à l'abscisse relative x dans la colonne peut être définie à l'aide de la relation 47 :

$$P_x = \left[P_e^2 - x (P_e^2 - P_s^2) \right]^{1/2} \quad (47)$$

L'instant où a lieu l'injection du soluté est choisi comme origine des temps de rétention. Le temps mis par le soluté pour parcourir la portion d'espace comprise entre les abscisses x_1 et x_2 peut être calculé en intégrant entre les limites x_1 et x_2 l'équation 86 :

$$T_{x_2}^{x_1} = R_F \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{U} \quad (86)$$

En choisissant les limites d'intégration égale respectivement à 0 et à x , l'intégration de l'équation 86 permet d'obtenir la valeur du temps de backflushing T_{bf} (équation 118) :

$$T_{bf} = K \frac{P_e^3 - \left[P_e^2 - x (P_e^2 - 1) \right]^{3/2}}{P_e^2 - 1} \quad (118)$$

la constante K étant définie par la relation 89 :

$$K = \frac{2 \cdot R_F}{3 \cdot U_s} \quad (89)$$

et P_s étant égale à 1 atmosphère.

Au temps de backflushing T_{bf} , le sens du gaz vecteur est inversé et le soluté parcourt à nouveau la portion x de la longueur de la colonne en sens inverse pendant le temps T'_r . En s'apercevant du fait évident que le temps T'_r est égal à l'intégrale (équation 86) entre les limites $(1 - x)$ et 1, la nouvelle pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne étant P'_e , on obtient pour T'_r la valeur :

$$T'_r = \frac{K'}{P_e'^2 - 1} \left\{ \left[1 + x (P_e'^2 - 1) \right]^{3/2} - 1 \right\} \quad (119)$$

la constante K' étant définie par la relation 92 :

$$K' = \frac{2 R_F}{3 U_s} \quad (92)$$

A l'aide des équations 118 et 90 définissant les temps T_{bf} et T_r , il est possible de tirer la valeur de la longueur relative de la colonne x en fonction de ces deux temps.

$$x = \frac{P_e^2 - \left[P_e^3 - (P_e^3 - 1) \frac{T_{bf}}{T_r} \right]^{2/3}}{P_e^2 - 1} \quad (120)$$

Si l'on remplace dans l'équation 119, la longueur x par sa valeur donnée dans l'équation 120, et la constante K' par sa valeur déterminée précédemment lors de l'étude de la chromatographie avec variation de débit (équation 99), on obtient en équilibrant les deux membres, l'équation définitive 121 :

$$\left[\frac{T_r'}{T_r} \cdot \frac{P_e^3 - 1)(P_e'^2 - 1)^2}{(P_e^2 - 1)^2} + 1 \right]^{2/3} = 1 + \frac{P_e'^2 - 1}{P_e^2 - 1} \left[P_e^2 - \left[P_e^3 - (P_e^3 - 1) \frac{T_{bf}}{T_r} \right]^{2/3} \right]^{2/3} \quad (121)$$

Cette équation 121, qui ressemble un peu à l'équation 101 caractérisant la chromatographie avec variation de débit, relie toutes les valeurs des pressions P_e et P_e' du gaz à l'entrée et des temps, comme le temps de backflushing T_{bf} et le temps T_r' ainsi que le temps de rétention T_r . Il est donc possible grâce à elle, de

calculer le temps de rétention obtenu avec la chromatographie avec back-flushing d'un soluté dont on connaît le temps de rétention mesuré avec la chromatographie normale.

Remarquons que l'équation générale 121 se simplifie quelque peu lorsque la pression choisie durant l'inversion du sens du gaz vecteur est égale à la pression du gaz durant le sens direct. En effet, la pression P'_e est alors égale à la pression P_e , et l'équation (121) devient alors :

$$\left[\frac{T'_r}{T_r} (P_e^3 - 1) + 1 \right]^{2/3} = 1 + P_e^2 - \left[P_e^3 - (P_e^3 - 1) \frac{T_{bf}}{T_r} \right]^{2/3} \quad (122)$$

Le temps de rétention du soluté élué avec la chromatographie utilisant le backflushing, (le débit du gaz vecteur lors de l'étape du backflushing ayant subi ou non une variation de sa valeur) est donné par la relation 123 :

$$T = T_{bf} + T'_r \quad (123)$$

On conçoit qu'il soit peu aisé de calculer la valeur du temps T'_r correspondant à la valeur choisie pour le temps de backflushing avec l'aide de l'équation (121) ou (122). Nous avons donc

présenté des courbes de variations analogues à celles que nous avons proposées dans deux publications antérieures (64-13) (65-12) et à celles qui apparaissent dans le chapitre précédent consacré à la chromatographie avec changement de débit. Sur la figure 66 est représentée la variation du rapport des temps $\frac{T'_r}{T_r}$ en fonction du rapport des temps $\frac{T_{bf}}{T_r}$, avec des valeurs de la pression d'entrée du gaz P_e comprises entre 1 atmosphère et l'infini. Lorsque la valeur de la pression P_e tend vers l'infini, la relation (122) se simplifie et peut s'écrire :

$$\left[1 - \frac{T'_r}{T_r} \right]^{2/3} = \left[1 - \frac{T_{bf}}{T_r} \right]^{2/3} \quad (124)$$

Sur la figure 67, apparaît la variation du rapport des temps $\frac{T}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{bf}}{T_r}$. Nous avons groupé dans le tableau 50 les différentes valeurs des rapports de ces temps dans le cas des diverses pressions du gaz choisies.

TABLEAU 50

Variation du temps de rétention en fonction du temps
de backflushing - $P_e = P'_e$ de 1 à ∞

$P_e = 1$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,5	1,0	1,5	2

$P_e = 1,3$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,3$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,204	0,437	0,698	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,454	0,937	1,448	2

$P_e = 1,5$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,5$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,183	0,403	0,669	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,433	0,903	1,419	2

$P_e = 2$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,148	0,347	0,613	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,398	0,847	1,363	2

$P_e = 3$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 3$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,114	0,292	0,551	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,364	0,792	1,30	2

$P_e = 10$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 10$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,079	0,233	0,479	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,329	0,733	1,229	2

$P_e \rightarrow \infty$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e \rightarrow \infty$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,074	0,23	0,471	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,324	0,73	1,221	2

La variation du rapport des temps $\frac{T'_r}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{bf}}{T_r}$ est représentée sur la figure 68, dans le cas où les pressions P_e et P'_e sont égales et correspondent à des valeurs particulières. Pour les mêmes valeurs des pressions, la figure 69 représente la variation du rapport des temps $\frac{T}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{bf}}{T_r}$. Les différentes valeurs sont regroupées dans le tableau 51.

TABLEAU 51

Variation du temps de rétention en fonction du temps de
backflushing - $P_e = P'_e$

$P_e = 1,11$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,11$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,231	0,474	0,73	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,481	0,984	1,48	2

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,42$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,191	0,415	0,68	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,441	0,915	1,43	2

$P_e = 1,6$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,6$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,174	0,389	0,656	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,424	0,889	1,406	2

$P_e = 1,88$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,88$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,155	0,358	0,626	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,405	0,858	1,376	2

$P_e = 2,19$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2,19$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,139	0,332	0,597	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,389	0,832	1,347	2

La chromatographie avec inversion du débit

peut être réalisée comme nous l'avons vue avec une pression du gaz vecteur P'_e égale à la pression du gaz dans le sens direct P_e , mais il est possible d'imaginer aussi une chromatographie avec inversion du sens du gaz comportant une pression P'_e différente de la pression P_e . Nous considérerons seulement le cas où la pression P'_e durant l'inversion est supérieure à la pression P_e , car ce cas seul est intéressant puisqu'il permet le gain de temps le plus important. Ce mode de chromatographie peut s'appeler la chromatographie mixte avec backflushing et variation de débit. L'équation (121) étant particulièrement difficile à utiliser, nous représentons comme dans le cas de la chromatographie avec backflushing la variation des temps de rétention correspondant aux différentes valeurs des pressions du gaz vecteur. Ainsi, sur la figure 70, apparaît la variation du rapport des temps $\frac{T'_r}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{bf}}{T_r}$, lorsque la pression P_e est égale à 1,42 atmosphères et la pression P'_e a des valeurs comprises entre 1,42 et l'infini. Enfin, sur la figure 71 est représentée la variation du rapport des temps $\frac{T}{T_r}$ en fonction du rapport $\frac{T_{bf}}{T_r}$, dans le cas des mêmes valeurs des pressions. De plus, les différentes valeurs des rapports des temps sont regroupées dans le tableau 52.

TABLEAU 52

Variation du temps de rétention en fonction du
temps de backflushing - P_e différent de P'_e

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,42$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,191	0,415	0,68	1
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,441	0,915	1,43	2

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,60$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,128	0,284	0,472	0,705
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,378	0,784	1,222	1,705

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 1,90$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,03	0,184	0,313	0,477
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,33	0,684	1,063	1,477

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e = 2,5$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0,044	0,106	0,188	0,294
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,294	0,606	0,938	1,294

$P_e = 1,42$	$\frac{T_{bf}}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1
$P'_e \rightarrow \infty$	$\frac{T'_r}{T_r}$	0	0	0	0	0
	$\frac{T}{T_r}$	0	0,25	0,5	0,75	1

III-1-B Théorie simplifiée de la chromatographie avec inversion du sens du gaz

Une théorie simplifiée peut être élaborée si l'on chromatographie des solutés dont les points d'ébullition ne diffèrent pas trop et dont la fonction chimique est semblable. En effet, en rappelant dans ce cas que la vitesse moyenne de l'élution du soluté i à l'intérieur de la colonne est proportionnelle au débit du gaz vecteur mesuré à la sortie, lorsque ce débit a une valeur faible, on obtient la relation (105) déjà citée :

$$v_i = k_i \cdot d \quad (105)$$

dans laquelle :

v_i est la vitesse moyenne de l'élution du soluté i avec le débit d du gaz vecteur

k_i est une constante proportionnelle au R_F du soluté i .

On s'aperçoit alors aisément que la longueur e de la colonne parcourue par le soluté durant le temps de backflushing T_{bf} est égale à :

$$e = k_i \cdot d \cdot T_{bf} \quad (125)$$

Au temps T_{bf} , on inverse le sens du gaz vecteur dont le débit devient égal à D . Le temps T_r' nécessaire au soluté pour

parcourir la longueur e en sens inverse est alors défini par la relation 126 :

$$T'_r = \frac{d}{D} T_{bf} \quad (126)$$

Le temps de rétention du soluté élué avec la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur, peut être calculé par l'équation très simple :

$$T = T_{bf} + T'_r = \left(1 + \frac{d}{D}\right) T_{bf} \quad (127)$$

Cette dernière équation permet de constater que le temps de rétention d'un soluté obtenu avec cette méthode de chromatographie, est fonction du temps d'inversion T_{bf} et du rapport des débits du gaz vecteur, seulement. On peut exprimer ce résultat d'une autre manière, en disant que différents solutés élués avec cette chromatographie, doivent se retrouver ensemble après l'inversion en un seul pic et ceci à la seule condition qu'ils satisfassent à la relation 105.

III-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE POUR LA CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU SENS DU GAZ

L'appareillage utilisé pour réaliser la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur, comprend les deux parties essentielles que sont la colonne avec les deux détecteurs d'une part, et le système de vannes permettant les inversions du sens du gaz d'autre part (64-13) (65-12).

A la sortie de la colonne définie en considérant le sens direct du gaz vecteur, se trouve le détecteur C 2 et à l'entrée, le détecteur C 1 (figure 72). Le système de vannes est composé de trois robinets à deux voies parallèles R 1, R 2 et R 3. Le robinet R 3 permet de faire varier la valeur du débit du gaz vecteur lors de l'établissement de l'inversion avec l'aide de la perte de charge P.

Nous devons remarquer que le principe de l'appareillage nécessaire pour la réalisation de la chromatographie avec backflushing peut s'appliquer sur les chromatographes commerciaux, équipés de thermistances, mais aussi sur les chromatographes comportant un détecteur comme le détecteur à ionisation flamme. Nous avons ainsi représenté sur la figure 73, un schéma convenable pour ce dernier type de chromatographe. Une vanne à quatre voies, comme les robinets plats du type Vestale, convient parfaitement. Avec une position de la partie mobile du robinet, le sens indiqué par la flèche 1 est obtenu, et avec l'autre position du robinet, le sens du gaz est inversé (flèche 2). Il est bon de maintenir la vanne au dehors du four, lorsque l'on opère à température élevée pour éviter le fluage de la graisse du robinet et les fuites de gaz.

Les conditions opératoires générales de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur sont décrites dans le tableau 53.

TABLEAU 53Chromatographie avec backflushingConditions opératoires générales

Description de la colonne : longueur 3 mètres

diamètre intérieur 0,4 cm

Phase stationnaire :

soutien ; Chromosorb P (30-60 mesh) (Johns-Manville) 82 %

solvant : graisse aux silicones (Siss) 18 %

Gaz vecteur : hydrogène (Progil)

Température : colonne 150°C - Injecteur : 220°C

Solutés chromatographiés :

n-nonane (99% pureté) ; n-décane (92%)

n-dodécane (99%) (Matheson, Coleman and Bell)

n-tridécane (99%) ; n-tétradécane (99%) ; n-pentadécane ;

Benzène (Prolabo) ; tétrahydronaphtalène ; décahydronaphtalène cis et trans (Progil)

III-3 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU SENS DU GAZ

Dans ce chapitre, à l'intérieur duquel sont regroupés les résultats expérimentaux, trois points nous paraissant d'un grand intérêt seront étudiés successivement. Le premier point qui mérite d'être examiné tout d'abord concerne la vérification des équations obtenues à la suite de l'élaboration de la théorie générale et de la théorie particulière. Puis, dans un deuxième paragraphe, le problème toujours préoccupant de l'efficacité de la colonne sera ensuite analysé. Et l'intérêt principal de la chromatographie avec inversion du sens du gaz étant de se présenter comme une méthode analytique nouvelle et commode, nous évaluerons enfin la précision obtenue lors de diverses analyses quantitatives de produits organiques.

III-3-A Comparaison des temps de rétention expérimentaux avec les résultats des théories

La théorie générale de la chromatographie avec inversion du sens du gaz, élaborée en assimilant le gaz vecteur à un gaz parfait, a permis de relier dans l'équation (121) un certain nombre de paramètres dont on peut faire varier les valeurs. Nous pouvons examiner successivement l'importance du rôle joué par chacun de ces paramètres en en faisant varier un seul dans chaque cas, les valeurs des autres étant

maintenues constantes. Il sera aisé de réaliser la même vérification en examinant l'équation (127) obtenue avec l'aide de la théorie simplifiée.

III-3-A-1 Etude de l'influence du temps d'inversion

Nous avons précisé l'influence du temps d'inversion en éluant le n-dodécane, d'abord dans le sens direct, puis avec la chromatographie avec inversion du sens du gaz, en choisissant des valeurs différentes pour le temps d'inversion T_{bf} (tableau 54).

TABLEAU 54

Chromatographie avec inversion du sens du gaz
Influence du temps d'inversion

T_{bf}	T mesuré	T calculé théorie générale	T calculé théorie simplifiée
249	462	454	498
277	515	508	554
371	700	691	742
488	954	957	976
sans inversion	572		
$P_e = P'_e = 1,383$ atmosphères $d = D = 75$ cm ³ /mn			

En examinant dans le tableau 54 les valeurs du temps de rétention mesurées (colonne 2) et les valeurs du temps de rétention calculées à l'aide des résultats de la théorie générale (colonne 3) et de la théorie simplifiée (colonne 4), en fonction des valeurs choisies du temps d'inversion T_{bf} , on constate aisément la belle précision que permet la théorie générale puisque les temps de rétention diffèrent seulement dans ce cas de 1 pour-cent environ. Enfin, si la justesse des résultats obtenus à l'aide de la théorie simplifiée n'est pas aussi parfaite puisque l'erreur relative entre les temps de rétention est de l'ordre de 5 pour-cent, on conviendra cependant que l'équation (127) peut représenter d'autant mieux le phénomène de la chromatographie avec inversion que la valeur du temps d'inversion est élevée, l'erreur absolue entre les temps de rétention mesurés et calculés étant du même ordre de grandeur pour les différents temps d'inversion T_{bf} .

III-3-A-2 Etude de l'influence de la valeur de la pression du gaz

Pour étudier l'influence de la valeur de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne et du débit correspondant, et enfin d'obtenir des chromatogrammes aisément comparables, nous avons choisi dans chaque cas le temps d'inversion T_{bf} égal au triple de la valeur du temps de rétention du n-nonane, ce produit injecté simultanément avec le n-dodécane étant chromatographié selon le sens direct, alors que le n-dodécane subit l'inversion du sens du gaz vecteur.

Les conditions opératoires choisies sont décrites dans le tableau 53, et les valeurs des pressions P_e et P'_e sont égales. On constate ainsi sur le tableau 55, obtenu avec le n-dodécane, que lorsque l'on élève la valeur de la pression du gaz vecteur, la relation (122) de la théorie générale est très bien vérifiée (colonnes 4 et 5) et qu'il n'en est pas tout à fait de même avec la relation (127) correspondant à la théorie simplifiée (colonnes 4 et 6).

TABLEAU 55

Chromatographie avec inversion du sens du gaz

Influence de la pression du gaz

P_e (atm)	Débit cm ³ /mn	T_r	T mesuré	T calculé théorie générale	T calculé théorie simplifiée
1,11	40	1.480	1.705	1.680	1.748
1,42	80	727	833	830	888
1,60	125	568	618	618	682
1,88	200	376	401	400	456
2,19	300	277	291	281	338
$P_e = P'_e = T_{bf} = 3 \cdot T_r$ (n-nonane)					

III-3-A-3 Influence de la nature du soluté

Comme dans le cas de la chromatographie classique où chaque soluté est caractérisé par la valeur de son R_F , pour une phase stationnaire déterminée, la nature du soluté élué durant la chromatographie avec inversion du sens du gaz représente un paramètre important. Nous avons ainsi chromatographié d'abord avec la méthode classique, puis avec la méthode utilisant l'inversion, plusieurs mélanges d'hydrocarbures. Ces mélanges sont constitués par le benzène (un tiers), le n-nonane (un tiers), le troisième produit (un tiers) étant l'un des six hydrocarbures : n-décane, décahydronaphtalène cis, tétrahydronaphtalène, n-dodécane, n-tridécanne, n-tétradécane. Les valeurs des temps de rétention obtenues pour le troisième produit sont regroupées dans le tableau 56. Elles permettent ainsi de vérifier le bon accord entre les temps de rétention calculés avec la théorie générale et la théorie simplifiée et les temps de rétention mesurés. Cependant, l'erreur relative obtenue en utilisant les résultats de la théorie simplifiée atteint parfois 10%, alors que la théorie générale permet de calculer les temps de rétention avec une précision de l'ordre de 1%. En comparant le temps de rétention des solutés élués avec la chromatographie classique, avec le temps de rétention obtenu avec la chromatographie avec inversion, on constate que l'emploi de cette dernière méthode permet de réduire la valeur du temps de rétention d'un soluté doué d'un point d'ébullition élevé, si l'on choisit un temps d'inversion T_{bf} convenable.

TABLEAU 56

Influence de la nature du soluté

Soluté	T_r	T_{bf}	T mesuré	T calculé théorie générale	T calculé théorie simplifiée
n-décane	270	220	444	430	440
décaline cis	507	220	415	403	440
tétraline	632	259	483	471	518
n-dodécane	550	248	462	456	497
n-tridécan	1420	213	387	382	426
n-tétradécane	2230	199	360	346	398

III-3-A-4 Etude de l'influence de la pression du gaz durant l'inversion

On a vu dans le chapitre précédent (II-3-A-3) que la chromatographie avec inversion permettait de réduire la valeur du temps de rétention si l'on choisit un temps d'inversion convenable. Une seconde possibilité de réduire ce temps de rétention est offerte si, après avoir défini la valeur du temps d'inversion T_{bf} , on utilise durant le sens inverse du gaz vecteur une pression du gaz plus élevée que la pression initiale utilisée. L'équation déterminée durant l'élaboration de la théorie générale est l'équation (121). Le temps d'inversion T_{bf} est égal

à la moitié du temps de rétention du soluté élué avec la chromatographie classique. Le soluté élué est le n-tétradécane et la valeur de la pression du gaz à l'entrée de la colonne durant le sens direct, est égale à 1,42 atmosphères. Les équations obtenues par le développement de la théorie générale et de la théorie simplifiée peuvent être vérifiées avec les valeurs du tableau 57 obtenues avec des pressions du gaz P'_e très diverses. On constate ainsi que le nouveau temps de rétention mesuré pour le n-tétradécane (colonne 3) coïncide exactement avec le temps de rétention calculé avec l'équation (121) correspondant à la théorie générale (colonne 4) et que même les valeurs déterminées avec l'équation (127) issue de la théorie simplifiée diffèrent de 5% seulement des valeurs du temps mesuré.

TABLEAU 57

Influence de la valeur de la pression du gaz durant l'inversion

P'_e	$\frac{d}{D}$	T mesuré	T calculé théorie générale	T calculé théorie simplifiée
1,42	1	833	830	888
1,60	0,57	520	520	537
1,90	0,40	341	341	349
soluté : n-tétradécane $P_e = 1,42$ $T_{bf} = 0,5 \cdot T_r$ (tétradécane)				

III-3-B Efficacité de la colonne en chromatographie avec inversion du sens du gaz

L'efficacité de la colonne dans le cas de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur, peut représenter une caractéristique intéressante, surtout lorsqu'elle est définie dans des conditions bien précisées. Nous avons ainsi jugé bon d'examiner la variation du nombre de plateaux théoriques de la même colonne lorsque l'on fait varier successivement chacun des paramètres qui apparaissent dans la chromatographie avec backflushing. Le nombre de plateaux théoriques d'une colonne correspondant à un soluté déterminé, peut être calculé avec la relation 1 reproduite d'une façon différente par l'équation 21. La valeur de HEPT a été calculée aisément, la longueur de la colonne étant égale à 3 mètres.

III-3-B-1 Influence du temps d'inversion

L'influence de la valeur donnée au temps d'inversion T_{bf} sur l'efficacité de la colonne peut être précisée quelque peu en examinant les résultats regroupés dans le tableau 58. Les conditions opératoires choisies pour la chromatographie ont été décrites dans le tableau 53, et le soluté élué est le n-dodécane.

TABLEAU 58

Influence du temps d'inversion sur l'efficacité de la colonne

T_{bf}	T mesuré	N	Gain	HEPT
249	462	1032	- 11%	0,29cm
277	515	1088	- 6,5%	0,276
371	700	1364	+ 17%	0,22
488	954	1660	+ 43%	0,181
Sans Bf	572	1163		0,258

Dans la troisième colonne, nous avons représenté le nombre de plateaux théoriques N et dans la colonne suivante le gain en plateaux théoriques obtenu vis-à-vis de la chromatographie classique.

Nous constatons ainsi que dans le cas de la chromatographie avec inversion, tout comme dans le cas de la chromatographie classique, l'efficacité de la colonne varie selon les valeurs du temps de rétention et que, lorsque le temps de rétention est égal pour chacun de ces deux cas, le nombre de plateaux est sensiblement identique.

III-3-B-2 Influence de la pression du gaz vecteur

L'étude de l'influence de la pression du gaz vecteur sur l'efficacité de la colonne peut être entreprise avec les résultats du tableau 59. Le soluté considéré est le n-dodécane et le temps d'inversion T_{bf} est égal au triple du temps de rétention du n-nonane. Les pressions du gaz vecteur à l'entrée de la colonne sont égales avant et après l'inversion.

Ainsi, on constate que le nombre de plateaux théoriques diminue lorsque l'on élève la pression du gaz vecteur. On doit ajouter cependant que cette variation du nombre de plateaux théoriques avec la pression et le débit du gaz vecteur est du même ordre de grandeur lorsque l'on travaille avec la chromatographie classique ou lorsqu'on utilise la chromatographie avec inversion. Pour chaque valeur de la pression, le rapport des nombres de plateaux théoriques obtenus avec les deux modes de chromatographie a, en effet, une valeur sensiblement constante.

TABLEAU 59

Influence de la pression du gaz sur l'efficacité de la colonne

P_e (atm)	Débit (cm ³ /mn)	T_r	T' mesuré	N sans inversion	N avec inversion	Gain
1,11	40	1480	1705	1650	1910	0,865
1,42	80	727	833	1235	1430	0,86
1,60	125	568	618	1040	1210	0,86
1,88	200	376	401	790	868	0,91
2,19	300	277	291	612	678	0,90

III-3-B-3 Influence de la nature du soluté

Si, avec la chromatographie classique, on voit souvent que le nombre de plateaux théoriques pour une colonne travaillant avec un débit constant est d'autant plus élevé que la valeur du temps de rétention du soluté est plus grande, c'est-à-dire que la température d'ébullition du soluté est plus élevée, il n'en est absolument pas de même dans le cas de la chromatographie avec inversion. Ainsi, dans le cas de la chromatographie avec inversion, pour les six hydrocarbures cités dans le tableau 60, l'efficacité de la colonne est faible lorsqu'elle est déterminée avec un soluté dont le point d'ébullition est élevé. On doit remarquer le fait important qu'une comparaison

entre les valeurs du nombre de plateaux théoriques calculés dans le cas des deux modes de chromatographie peut donner une idée intéressante de la séparation des constituants d'un mélange qui a été chromatographié en utilisant l'inversion du sens du gaz vecteur. Ainsi, le nombre de plateaux théoriques de la même colonne est réduit au quart de sa valeur lorsque l'on passe du n-décane au n-tétradécane.

Le tableau 60 regroupe les valeurs obtenues en utilisant les conditions opératoires décrites dans le tableau 53.

TABLEAU 60

Influence de la nature du soluté sur l'efficacité de la colonne

Soluté	T _r	T _{bf}	T mesuré	N sans inversion	N avec inversion
n-décane	270	220	440	1140	1330
décaline cis	507	220	415	1310	1000
tétraline	632	259	483	1320	1060
n-dodécane	550	248	462	1065	1032
n-tridécan	1420	213	387	1380	527
n-tétradécane	2230	199	360	1365	375

III-3-B-4 Influence de la pression durant l'inversion

Si la pression du gaz vecteur joue un rôle en chromatographie classique, et en chromatographie avec backflushing avant l'inversion, la pression est un paramètre important après l'inversion du sens du gaz pour l'efficacité de la colonne. Ainsi, le n-tétradécane a été chromatographié avec la chromatographie avec inversion, en conservant la valeur du temps d'inversion égale à la moitié du temps de rétention obtenu par la chromatographie classique, et en maintenant la pression du gaz avant l'inversion égale à 1,42 atmosphères. La pression du gaz après l'inversion seule a varié de 1,42 à 1,9 atmosphères et le nombre de plateaux théoriques obtenu dans chaque cas est noté dans le tableau 61.

TABLEAU 61

Influence de la pression du gaz après l'inversion sur
l'efficacité de la colonne

P_e	P'_e	$\frac{d}{D}$	T mesuré	N
1,42	1,42	1	833	1430
1,42	1,60	0,57	520	2340
1,42	1,90	0,40	341	2550

Ainsi, le nombre de plateaux théoriques d'une colonne devient plus élevé lorsque l'on fait croître la pression du gaz vecteur utilisée pour l'inversion, la pression du gaz vecteur durant le sens direct ayant été maintenue constante. On constate en effet dans le tableau 61 que le nombre de plateaux théoriques double presque lorsque le débit d du gaz durant le sens direct est égal à près de la moitié du débit D durant le sens inverse. Ce résultat est d'une importance particulièrement grande, puisque d'une façon concomitante, le temps de rétention du soluté obtenu avec la chromatographie avec inversion a diminué de plus de la moitié de sa valeur lorsque la pression P_e est passée de 1,42 à 1,90. Ainsi, alors qu'en chromatographie classique, on réduit en général le nombre de plateaux théoriques lorsque l'on cherche à diminuer la valeur du temps de rétention en augmentant la valeur du débit du gaz, en chromatographie avec inversion il n'en est pas de même, et une élévation de la valeur de la pression du gaz pour l'inversion améliore l'efficacité de la colonne en même temps qu'elle provoque une diminution de la valeur du temps de rétention.

III-3-C Analyse quantitative avec la chromatographie avec inversion

L'intérêt principal de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur est de se présenter comme une méthode commode pour résoudre les problèmes posés par l'analyse quantitative des mélanges de produits organiques. Nous examinerons donc soigneusement la valeur des constantes d'analyse définies par la relation 2, et nous

déterminerons leur variation en fonction des différents paramètres rencontrés dans cette nouvelle méthode de chromatographie.

III-3-C-1 Influence du temps d'inversion sur la constante d'analyse

La valeur donnée au temps d'inversion T_{bf} n'a pas d'influence sur la grandeur de la constante d'analyse k , comme on le constate en effet dans le tableau 62. Dans cet exemple, le soluté soumis à la chromatographie avec inversion est le n-dodécane. Cet hydrocarbure est mélangé au benzène et au n-nonane, de telle sorte que la concentration des trois constituants soit sensiblement identique. Le benzène et le n-nonane ne subissent pas l'inversion et sont analysés par suite de la même manière que dans le cas de la chromatographie classique. On a pu ainsi constater que la précision atteinte au cours de ces analyses est du même ordre de grandeur que celle que l'on peut obtenir lors de la chromatographie classique.

TABLEAU 62

Influence du temps d'inversion sur la valeur de la constante d'analyse

T_{bf}	T mesuré	k
249	462	$1,07 \pm 0,02$
277	515	$1,07 \pm 0,02$
371	700	$1,07 \pm 0,02$
488	954	$1,08 \pm 0,02$
sans bf	572	$1,07 \pm 0,02$
conditions opératoires : tableau 53		
$P_e = 1,383 \text{ atm.} = P'_e$		

III-3-C-2 Influence de la pression du gaz avant l'inversion

L'influence de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne avant l'inversion du sens du gaz, sur la valeur de la constante d'analyse peut être précisée aisément par les résultats groupés dans le tableau 63. Les constantes d'analyse k sont calculées pour chaque valeur de la pression du gaz dans le cas de la chromatographie classique et dans le cas de la chromatographie avec inversion

du sens du gaz vecteur et avec la pression P'_e égale à la pression P_e . Le mélange de produits organiques est le même que le mélange utilisé précédemment (II-3-C-1) et pareillement le benzène et le n-nonane sont chromatographiés de façon directe, alors que le n-dodécane subit l'inversion du sens du gaz. On constate ainsi que la valeur de la constante d'analyse du n-dodécane obtenue avec la chromatographie avec inversion du sens du gaz diminue légèrement lorsque croît la pression du gaz vecteur, et demeure ainsi égale à la valeur de la constante d'analyse mesurée dans les mêmes conditions durant la chromatographie classique.

TABLEAU 63

Influence de la pression du gaz vecteur

P_e (atm)	Débit (cm ³ /mn)	T_r sans inversion	T mesuré avec inversion	k sans inversion	k avec inversion
1,11	40	1480	1705	1,07	1,04
1,42	80	727	833	1,00	1,02
1,60	125	568	618	0,98	0,97
1,88	200	376	401	0,95	0,95
2,19	300	277	291	0,945	0,94
$T_{bf} = 3 \cdot T_r$ (n-nonane) Conditions opératoires : tableau 53					

III-3-C-3 Influence de la nature du soluté

Il est un fait évident pour l'utilisateur de la chromatographie que la constante d'analyse mesurée pour un soluté situé dans un mélange analysé, et surtout s'il s'y trouve selon une concentration déterminée, représente une caractéristique de ce soluté. Aussi est-il particulièrement intéressant de comparer les valeurs des constantes d'analyse obtenues avec divers solutés doués d'un point d'ébullition peu différent (tableau 64). Dans ce même tableau, on peut constater d'autre part, que les valeurs des deux constantes d'analyse d'un soluté déterminé, qu'elles soient calculées avec la chromatographie classique ou dans le cas de la chromatographie avec inversion, restent toujours sensiblement égales puisque la différence n'excède pas l'erreur habituelle. Les conditions opératoires générales sont décrites dans le tableau 53, et la valeur du temps d'inversion T_{bf} est comprise entre 200 et 240.

TABLEAU 64

Influence de la nature du soluté sur la valeur de la
constante d'analyse

Soluté	T_r sans inversion	T mesuré avec inversion	k sans inversion	k avec inversion
n-décane	270	444	1,11	1,08
décaline cis	507	415	1,19	1,14
tétraline	632	483	1,17	1,15
n-dodécane	550	462	1,04	1,08
n-tridécan	1420	387	1,13	1,10
n-tétradécane	2230	360	1,08	1,10

III-3-C-4 Influence de la pression du gaz durant l'inversion

La valeur de la pression du gaz à l'entrée de la colonne, ainsi que la valeur du débit correspondant, durant l'inversion, jouent un rôle important dans le cas de l'analyse quantitative. Ainsi, la valeur de la constante d'analyse augmente considérablement lorsque l'on fait croître la valeur du débit du gaz vecteur, comme on le constate dans le tableau 65, où l'on voit la constante d'analyse du n-tétradécane s'élever de près de 100 pour-cent lorsque le débit est sensiblement doublé. On remarque donc que, d'une façon quelque peu approximative, la valeur de la constante d'analyse varie d'une façon inversement proportionnelle à la valeur du débit du gaz vecteur.

TABLEAU 65

Influence de la valeur du débit d'inversion sur la constante d'analyse

P_e'	$\frac{d}{D}$	T mesuré	k
1,42	1	833	1,02
1,60	0,57	520	1,49
1,90	0,40	341	1,96
$T_{bf} = \frac{1}{2} T_r$	$P_e = 1,42$		

III-4 CONCLUSIONS SUR L'UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU SENS DU GAZ

Après avoir présenté dans trois parties distinctes, consacrées à la chromatographie avec inversion du sens du gaz, la théorie générale et la théorie simplifiée de cette méthode (II-1 et II-2), la description de l'appareillage qu'elle nécessite (II-3), et une étude expérimentale des différents paramètres qu'elle met en cause, il est possible de tirer des conclusions.

Nous préciserons tout d'abord la validité des théories générale et simplifiée, et les possibilités de prévision qu'elles permettent. Puis nous montrerons par des exemples précis le gain de temps obtenu en utilisant cette méthode. Et enfin, nous terminerons en découvrant les belles perspectives ouvertes dans le domaine de l'analyse quantitative.

III-4-A Validité des théories de la chromatographie avec inversion du sens du gaz

L'intérêt d'une théorie est bien entendu de présenter une explication d'un phénomène, mais aussi de permettre l'établissement de relations entre les différents paramètres qui peuvent ensuite être vérifiés par l'expérience. Dans le domaine de la chromatographie avec inversion du sens du gaz, la théorie générale, après avoir expliqué d'une façon très claire le phénomène de la circulation du gaz, a

permis de définir plusieurs paramètres qui ont été ensuite reliés entre eux par des équations. Ces équations (121) et (122) ont pu être vérifiées en faisant successivement chacun des quatre paramètres que sont le temps d'inversion, la pression du gaz avant l'inversion, la nature du soluté, et la pression du gaz après l'inversion. Les équations obtenues avec la théorie simplifiée ne permettent pas d'atteindre la précision des équations de la théorie générale, mais elles peuvent être suffisantes pour prévoir rapidement les conditions d'élution les plus favorables.

III-4-B Possibilités nouvelles pour l'élution des solutés

En utilisant la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur pour réaliser l'analyse qualitative de mélanges, on constate que deux cas peuvent se présenter selon le nombre de solutés qui doivent subir l'inversion.

III-4-B-1 Elution d'un seul soluté avec l'in- version du sens du gaz

Si le mélange analysé est constitué par des produits très volatils et par un seul constituant de point d'ébullition beaucoup plus élevé, cette méthode de chromatographie se révèle particulièrement intéressante et d'emploi très simple. Il suffit, en effet, de faire éluer dans le sens direct les produits très volatils en choisissant les conditions opératoires de température et de vitesse linéaire du gaz

qui permettent la séparation la meilleure et enfin, de faire éluer avec le sens inverse le produit le moins volatil avec le temps d'inversion le plus réduit et un débit de gaz élevé. Le gain de temps est alors si important que l'on peut dire que la chromatographie avec inversion permet d'éluer des solutés qui ne pourraient pas sortir de la colonne dans des temps raisonnables en chromatographie classique. La sensibilité de la détection est elle-même fort améliorée comme on peut le constater aisément sur les figures 74 et 75.

Sur la figure 74, on a représenté le chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures contenant le benzène, le n-nonane, le n-dodécane et le n-tétradécane, obtenu avec les conditions opératoires décrites dans le tableau 53. On constate ainsi que le temps de rétention du n-tétradécane est très long et que la sensibilité pour ce produit n'est que de 2 pour obtenir un pic aisément mesurable. La figure 75 représente le chromatogramme du mélange de benzène, de n-nonane et de n-tétradécane, obtenu avec les conditions opératoires du tableau 53, et avec l'inversion du sens du gaz vecteur. Le temps de rétention du n-tétradécane ainsi obtenu est plus de six fois plus court que le temps de rétention du même soluté élué avec la chromatographie classique (figure 74), et la sensibilité de la détection est bien plus grande puisque le n-tétradécane est chromatographié avec la sensibilité 32.

III-4-B-2 Elution de plusieurs solutés avec l'inversion du sens du gaz

Lorsque plusieurs produits doués d'un point d'ébullition élevé se trouvent dans le mélange analysé, il n'est pas toujours possible d'obtenir en un seul pic ces produits avec la chromatographie avec inversion des gaz. En effet, les temps de rétention des différents solutés réunis dans le tableau 56 sont du même ordre de grandeur, mais demeurent malgré tout légèrement différents. Cependant, s'il est possible d'utiliser un temps d'inversion suffisamment court, des constituants comme le n-dodécane et le n-pentadécane dont les températures d'ébullition diffèrent de 56°C, peuvent être réunis selon un même pic sur le chromatogramme (figure 76).

Nous avons représenté sur la figure 76 le chromatogramme obtenu avec le mélange de benzène, le n-nonane, n-dodécane et n-pentadécane dans les conditions opératoires du tableau 53, et avec l'inversion du sens du gaz. On constate ainsi qu'avec le temps d'inversion élevé les pics des deux solutés sont partiellement séparés.

Remarquons qu'en dehors du temps d'inversion, il est possible d'utiliser une pression élevée lors du sens inverse du gaz vecteur afin de réduire le temps de rétention du soluté difficilement élué. Dans ce dernier cas, la solution préconisée présente cependant l'inconvénient d'élever la valeur de la constante d'analyse et, par là, de provoquer un abaissement de la sensibilité de l'analyse.

III-4-B-3 Chromatographie avec inversion avec deux colonnes en série

Nous avons examiné précédemment la chromatographie avec inversion en employant une seule colonne, mais il peut être bon parfois d'utiliser deux colonnes contenant une phase stationnaire différente.

Ainsi, nous avons pu réaliser avec la chromatographie avec inversion adaptée sur deux colonnes en série, une séparation impossible à effectuer avec la chromatographie classique. Il s'agit en effet du mélange d'oxygène et d'azote et d'un alcane normal, le n-décane, dont les points d'ébullition diffèrent de 370°C. La séparation des pics de l'oxygène et de l'azote nécessitait l'emploi de tamis moléculaires du type 5 A (à une température assez basse) et l'élution du n-décane pouvait être effectuée avec une phase stationnaire contenant de la graisse de silicones. Les conditions opératoires choisies sont décrites dans le tableau 66.

TABLEAU 66

Conditions opératoires pour la chromatographie avec
avec inversion avec deux colonnes

Colonnes : 1ère colonne : longueur 1,50 m - diamètre intérieur 0,4cm
Phase stationnaire : tamis moléculaire 5 A
(Union Carbide)

2ème colonne : longueur 0,5 m - diamètre intérieur 0,4cm
Phase stationnaire : Cérite C 22 (30-60
mesh) : 80%
Graisse aux silicones (Siss) : 20%

Température : 71°C

Pression du gaz à l'entrée : $P_e = 1,5 \text{ atm}$

Débit du gaz vecteur : 48 cm³/mn

Le chromatogramme des trois solutés est représenté sur la figure 77, et l'on constate ainsi que les constituants de l'air sont parfaitement séparés et que le n-décane est élué en trois minutes.

CONCLUSION

=====

La chromatographie en phase vapeur est un domaine des sciences physiques dont le développement est très rapide. Depuis les travaux de Martin, cette technique a bénéficié de nombreux perfectionnements.

Le problème du choix des phases stationnaires, douées d'une polarité convenable ou d'une résistance thermique élevée, a été fort souvent étudié, et le nombre de solvants proposés a grandi peut-être d'une façon démesurée. L'introduction de solvants nouveaux doit en effet être justifiée par le fait que certaines familles de composés chimiques ont des propriétés particulièrement sélectives qui leur permettent de réaliser des séparations spécifiques. Ainsi, lors de la Première Partie, dans les chapitres consacrés à la chromatographie à moyenne et à basse températures nous avons pu proposer deux phases stationnaires intéressantes. La première phase constituée par le mélange gélifié de Bentone 34 en poudre avec de la graisse aux silicones nous a permis de séparer des hydrocarbures aromatiques et notamment les isomères des triphényles avec l'emploi des billes de verre comme support (66-2). La chromatographie des gaz corrosifs comme le chlore et l'acide chlorhydrique a pu être pareillement résolue avec un détecteur en nickel et des sondes thermoélectriques protégées par une mince pellicule de verre, mais aussi surtout grâce à une phase stationnaire contenant du méta-xylène à basse température (63-10). Dans le domaine de la chromatographie à haute température, nos recherches n'ont pas permis de découvrir de solvants nouveaux,

et la graisse ou les élastomères à base de silicones ont constitué les solvants déposés sur nos phases stationnaires.

Dans la Seconde Partie, nous avons étudié d'une façon assez détaillée la propagation du gaz vecteur dans la colonne de chromatographie. De même, nous avons précisé l'importance du rôle joué par la vitesse linéaire pour l'élution d'un soluté. En construisant les courbes de Van Deemter, représentant la variation de HEPT avec la vitesse linéaire du gaz, dans le cas de plusieurs alcanes, nous avons pu constater des phénomènes intéressants.

Ainsi, la valeur de HEPT d'une colonne diminue lorsque croît la condensation en carbone du soluté et fait bien plus intéressant encore, et surtout plus inédit, le transfert de matière représenté par la pente de la courbe de Van Deemter diminue dans le domaine des vitesses élevées lorsque le point d'ébullition du soluté s'élève. Ainsi, la séparation est moins affectée par une vitesse linéaire du gaz élevée lorsqu'il s'agit de solutés à haut point d'ébullition que lorsque l'on élue des solutés volatils. Ces études nous ont permis non seulement de déterminer les meilleures conditions opératoires pour l'élution choisie, mais aussi d'établir les bases nécessaires pour établir les fondements des méthodes nouvelles de chromatographies que sont la chromatographie avec variation de débit et la chromatographie avec inversion du sens du gaz.

La Troisième Partie est consacrée à la chromatographie avec variation de débit (62-7) (61-18), la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (chromatographie avec backflushing) (64-13) (65-12).

Le principe de la chromatographie avec variation de débit consiste à changer en cours de chromatographie, la vitesse de l'élution des solutés de temps de rétention élevés, afin de le réduire. Ainsi, en jouant sur la vitesse linéaire du gaz vecteur, il est possible d'éluer avec les conditions opératoires optimales des mélanges contenant des constituants dont les points d'ébullition sont très différents, comme les triphényles et les quaterphényles, sans avoir recours à une séparation préalable par distillation. Cette méthode présente donc, en bien des points, les avantages de la chromatographie avec programmation de température, sans avoir cependant l'inconvénient de la fatigue de la phase stationnaire provoquée par l'élévation de température. La théorie générale que nous avons élaborée a permis d'obtenir des équations assez complexes, mais qui permettent d'expliquer les phénomènes avec une grande précision. Pour rendre l'emploi de ces équations plus commodes, nous avons tracé plusieurs courbes représentant la variation des rapports des temps $\frac{T'}{T_r}$ et $\frac{T}{T_r}$ en fonction de $\frac{T_{ch}}{T_r}$, en donnant des valeurs différentes aux pressions P_e et P'_e . La théorie simplifiée n'a pas la prétention d'expliquer le phénomène avec autant de précision que la théorie générale, mais elle fournit des équations très simples, qui peuvent permettre bien souvent de déterminer à l'avance les conditions optimales de la variation de débit du gaz vecteur. Les analyses quantitatives, tout comme les analyses qualitatives d'ailleurs, peuvent être effectuées avec cette méthode de chromatographie et la précision obtenue est du même ordre de grandeur que celle de la chromatographie classique. Depuis 1962, la variation du débit du fluide vecteur est utilisée de plus en plus, que ce soit en chromatographie en phase gazeuse ou en chromatographie en phase liquide.

Et comme le dit récemment Dal Nogare (66-5), "Flow programming has received attention in the recent literature dating from the early paper of Vergnaud" (63-7) (61-18).

Un cas particulier de la chromatographie avec variation de débit est la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur. Cette méthode permet de regrouper en un pic sur le chromatogramme les solutés qui ont subi l'inversion avec un gain de temps très appréciable.

Il est ainsi possible de séparer les solutés volatils avec le sens direct du gaz avec les conditions opératoires optimales, puis d'éluer rapidement en un pic les solutés de point d'ébullition élevé. Une théorie générale de cette chromatographie a été élaborée et les équations qu'elle a permis d'obtenir ont été vérifiées avec une grande précision par des mesures expérimentales. Ces équations étant aussi difficiles à manipuler que les équations correspondantes à la chromatographie avec variation de débit, nous avons représenté pareillement la variation des rapports des temps $\frac{T'}{T_r}$ et $\frac{T}{T_r}$ en fonction du temps d'inversion, en donnant des valeurs différentes aux pressions du gaz P_e et P'_e . Le rôle des différents paramètres que sont les pressions du gaz, le temps d'inversion et la nature du soluté, a été précisé particulièrement et il est possible de déterminer à l'avance les conditions opératoires optimales pour réaliser la chromatographie avec inversion d'un soluté. La théorie simplifiée que nous avons proposée présente l'avantage de permettre l'établissement d'équations très simples. Enfin, comme la méthode précédente, la chromatographie avec inversion du sens du gaz permet l'analyse quantitative avec une bonne précision. Les résultats obtenus avec cette méthode sont en effet bien plus justes que ceux que permet la chromatographie avec étalon interne.

B I B L I O G R A P H I E

1 8 4 6

- 1 GRAHAM - Phil. Trans. Roy. Soc. London 1846 - 136 - 573

1 9 2 7

- 1 J.KOSENY - Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl - Abt.
1927 - 136 - 271

1 9 3 4

- 1 E.R.GILLILAND - Ind. Eng. Chem. 1934 - 26 - 681

1 9 3 5

- 1 P.JAULMES - Chimie et Industrie 1935 - 33 - 1045 et 1321

1 9 3 8

- 1 S.BRUNAUER - P.H.EMMETT - E.TELLER - J. Amer. Chem. Soc.
1938 - 60 - 609

1 9 4 0

- 1 N.J.WILSON - J. Am. Chem. Soc. 1940 - 62 - 1583

1 9 4 1

- 1 A.J.P.MARTIN - RLM SYNGE - Biochem. J. London - 1941 - 35 - 1358

1 9 4 2

- 1 P.JAULMES - Bull. Soc. Chim. 1942 - 238

1 9 4 3

- 1 K.M.WATSON - Ind. Engng. Chem. 1943 - 35 - 398
- 2 D. DE VAULT - J. Am. Chem. Soc. 1943 - 65 - 532

1 9 4 4

- 1 R.CONSDEN - A.H.GORDON - A.J.P.MARTIN - J. Biochem. (London) 1944 - 38 - 224
- 2 L.C.CRAIG - J. Biol. Chem. 1944 - 155 - 519

1 9 4 5

- 1 H.E.ROSE - Inst. MECH. Engrs. London Proc. 1945 - 153 - 141

1947

- 1 S.W.MAYER - E.R.TOMPKINS - J.Am. Chem. Soc. 1947 - 69 - 2866

1948

- 1 P.C.CARMAN - Discussions Faraday Soc. 1948 - 3 - 72

1950

- 1 D.Q.KERN - Process Heat transfer, Mc graw Hill, New-York 1950 - 815

1952

- 1 S.ERGUN - Chem. Eng. Progr. 1952 - 48 - 89
- 2 L.LAPIDUS - N.R.AMUNDSON - J.Phys. Chem. 1952 - 56 - 984
- 3 A.T.JAMES - A.J.P.MARTIN - J. Biochem. 1952 - 50 - 679
- 4 A.T.JAMES - A.J.P.MARTIN - G.H.SMITH - J. Biochem. (London) 1952 - 52 - 238

1 9 5 3

- 1 P.JAULMES - Chimie Analytique 1953 - 82
- 2 J.A.A.KETELAAR - Chemical Constitution , Amsterdam, Elservier Publishing Co. 1953 - 130

1 9 5 4

- 1 E.GLUECKAUF - Conférence on ion exchange - London - 5 th April 1954
- 2 N.N.TUNITSKII Doklady Akad. Nauk. SSSR (1954 - 99 - 577)
- 3 N.H.RAY - J.Appl. Chem. London 1954 - 4 - 21

1 9 5 5

- 1 A.B.CALLEAR - R.J.CVETANOVIC - Presented at 38 th ann. conf. Chem. institute of Canada Quebec Mai 1955
- 2 A.B.LITTLEWOOD - P.S.G.PHILLIP - D.T.PRICE - J. Chem. Soc. 1955 - 1480
- 3 O.P.KHARBANDA - Ind. Chemist 1955 - 31 - 124
- 4 E.GLUECKAUF - Trans. Faraday Soc. 1955 - 51 - 34

- 5 J.C.GIDDINGS - H.EYRING - J. Phys. Chem. 1955 - 59 - 416
- 6 G.DIJKSTRA - J.G.KEPPLER - J.A.SCHOLS - Rec. trav. chim.
1955 - 74 - 805
- 7 A.I.M.KEULEMANS - A.KWANTES - World petroleums Congr. Proc.
4 th Congr. Rome 1955
- 8 DEM EVANS - J.C.TATLOW - J. Chem. Soc. 1955 - 1184

1 9 5 6

- 1 A.J.P.MARTIN - I.P. Symposium London 1956 - I - 14 ed. D.H.Desty
published by Butterworths 1957
- 2 F.R.CROPPER - A.HEYWOOD - I.P. Symposium London 1956 - 316 -
331 - Ed. D.H.Desty published by Butterworths 1957
- 3 C.H.BOSANQUET - C.O.MORGAN - Proc. of London Symposium on
vap. ph. Chr. May-June 1956 - 35
- 4 J.J.VAN DEEMTER - F.J.ZUIDERWEG - A.KLINKENBERG -
Chem. Eng. Sci. 1956 - 5 - 271
- 5 A.KLINKENBERG - F.SJENITZER - Chem. Eng. Sci. 1956 - 6 - 258
- 6 A.I.M.KEULEMANS - A.KWANTES - Proc. of London Symposium on
V. Ph. Chr. May-June 1956 - 15

VI

- 7 W.A.WISEMAN - Chem. and Ind. London 1956 - 7 - 127 - 129
- 8 J.BUZON - P.E.MOGHADAME - Rev. Inst. Franc. Pétrole et Am. Combustibles liquides 1956 - 11 - 1616 - 1628
- 9 M.DIMBAT - P.E.PORTER - F.H.STRASS - Anal. Chem. 1956 - 28 - 290
- 10 F.VAN DE CROATS - Anal. Chim. Acta. 1956 - 14 - 136
- 11 P.E.PORTER - Jr.C.H.DEAL et F.H.STROSS - J. Am. Chem. Soc. 1956 - 78 - 2999
- 12 PIEROTTI - C.H.DEAL - E.L.DERR - P.E.PORTER - J. Am. Chem. Soc. 1956 - 78 - 2989
- 13 H.W.JOHNSON - Presented at 129 th National A.C.S. Meeting Dallas Texas April 1956

1957

- 1 K.H.CLOUGH - Southwest Regional Meeting A.C.S. local sections tulsa Oklahoma Déc. 1957
- 2 J.S.FAWCETT - B.W.TAYLOR - Adv. in G.Chrom. A.C.S. Symposium New-York Sept. 1957 Published by A.C.S. 1957 D 85 to D 89

- 3 B.W.TAYLOR - G.Ch. Inst. Soc. Am. Symposium Août 1957 -
Published by Academic Press 1958 - 155 - 164
- 4 ANON - Anal. Chem. 1957 - 29 - 2 - 26 A 28 A
- 5 H.R.FELTON - G.Chrom. Inst. Soc. Am. Symposium Août 1957
- 6 M.J.E.GOLAY - Analyst. Chem. 1957 - 29 - 928
- 7 M.J.E.GOLAY - Nature 1957 - 180 - 435
- 8 T.G.ANDRONIKASHVILI - Soobscheniya Akad. Nauk. Gruzin - SSSR
1957 - 19 - 3 - 273
- 9 B.T.WHITHAM - Vapour phase chromatography D.H.Desty ed London
1957 - Proc. of London Symposium on V Ph. C. May-June 1956
- 10 E.R.ADLARD - Vapour phase chromatog. D.H.Desty ed London 1957
Proc. of London Symposium on V. Ph. Chr. May-June 1956
- 11 R.P.W.SCOTT - J.D.CESHIRE - Nature 1957 - 180 - 702

1958

- 1 E.KOWATS - W.SIMEN - E.HEILBRONNER - Helv. Chim. Acta.
1958 - 41 - 275
- 2 ANON - Chem. Eng. News 1958 - 36 - 11 - 59 - 63

- 3 H.N.WILSON - Meeting of the north Lancashire section of the royal institute of chemistry on october 18 th 1958
- 4 Y.R.NAVES - J. Soc. Cosmetic Chemist. 1958 - 9 - 2 - 101-103
- 5 G.DIJKSTRA - DE GOEY - Gas chrom. 1958 - D.H.Desty ed. London p. 56
- 6 R.J. CVETANOVIC - Can. J. Chem. 1958 36-4 - 623-634
- 7 A.B.LITTLEWOOD - G.D.1958 - Amsterdam symposium May 1958 ed Desty published by Butterworths 1958 - 23-33
- 8 A.LIBERTI - G.P.CARTONI - U.PALLOTTA - ann. Chim. (Rome) 1958 - 48 - 1 - 40 - 49
- 9 VAN DEEMTER - Second gas chromatography symposium Amsterdam 1958
- 10 P.CHOVIN - Bull. Soc. Chim. France 1958 - 7 - 905 - 910
- 11 J.BOHEMEN - J.H.PURNELL - Gas chrom. 1958 ed. D.H.Desty, London (Proc. of 2 nd symposium on gas chr. Amsterdam) May 1958 - 6
- 12 D.BRENNAN - C.KEMBALL - J.Instr.Pétrol. 1958 - 44 - 409 - 14-17
- 13 H.H.HAUSDORFF - N.BRENNER - Oil gas J. 1958 - 21 July 56 - 86 - 88
- 14 L.V.GUILD - S.BINGHAM - F.AUL Amsterdam symposium 1958 - 226 - 241

- 15 N.M.TURKEL'TAUB - A.A.ZHUKHOVITSKII - Kromatog ee teoriya i primeneni Akad. Nauk. SSSR - Tr - Vses - Soveshch. Moscow 1958 291 - 299
- 16 M.KREJCI - J.JANAK - Chemie (Prague) 1958 - 10-4-264-272
- 17 R.P.W.SCOTT - Gas chromatog. 1958 ed D.H.Desty (London) Proc. of 2 nd Symposium on gas chr. Amsterdam May-1958 - 189
- 18 E.KOVATS - Helv. Chim. Acta 1958 - 41 - 1915
- 19 A.B.ALTON - Proc. 37 th Ann. Conv. Nat. gas Assoc. Am. 1958 - 13-14 - J. Inst. Petrol. 1959 - 45 - 428 - 160 A
- 20 J.A.FAVRE - W.J.HINES - D.E.SMITH - Proc. 37 th Ann Conv. Nat Gas Ass. Amer. 1958 - 27 - 32 - J.Instr. Petrol. 1959 - 45 - 422 - 29 A
- 21 V.SCHWENK - E.WEBER - Z.Anal. Chem. 1958 - 164 (1) 159 - 163

1 9 5 9

- 1 A.I.M.KEULEMANS - Gas chromatography edited by G.C. Verver. 2° édition 1959 Reinhold Publishing Corp. New-York
- 2 J.NOVAK - M.RUSEK - Trans. the programme of the section G.C. at the 3rd conférence on analytical chemistry - Prague Sept.1959
- 3 F.M. WACHI - Dissert. Abstr. 1959 - 20 - 1 - 53

- 4 D.ALEXANDER - R.F.MARSH - G.C.Instr. Soc. Am. Symposium
June 1959 - Ed Noebels - R.F.WALL - N.BRENNER published by
academic Press 1961 - 163-169
- 5 J.CASON - W.T.MILLER - J. Org. Chem. 1959 - 24 - 1814 - 1816
- 6 F.DUPIRE - Z.anal. Chem. 1959 - 170 - 317 - 326
- 7 R.A.BAXTER - R.T.KEEN - U.S.atomic energy Comm. Report
N.A.A. SR 1959 - 3154
- 8 R.A.BAXTER - R.T.KEEN - Anal. Chem. 1959 - 31-3 - 475-476
- 9 P.JAULMES - R.MESTRES - J. Ch. Phys. 1959 - 56 - 920
- 10 G.H.STEWART - S.L.SEAGER - J.C.GIDDINGS - Anal.Chem. 1959
31 - 10 - 1738
- 11 A.S.SAID - A.I. Ch. E Journal 1959 - 5 - 1 - 69 - 72
- 12 J.JANAK - Ann. N.Y. Acad. Sci. 1959 - 72 art. 13.606 - 612
- 13 J.H.PURNELL - Ann. N.Y. Acad. Sci. 1959 - 72 art. 13. 592-605
- 14 R.H.BETHEA - T.D.WHEELOCH - G.C. Instr. Soc. Ann. Symposium
June 1959
- 15 C.H.BOSANQUET - Nature 1959 - 183 - 4656 - 252

- 16 T.TUKUDA - T.OMORI - Japan analyst 1959 - 8 - 627 - 630
Current chem. papers 1959 - 12 - 908

- 17 M.EDEN - A.KARMEN - J.L.STEPHENSON - Nature 1959 - 183
4671 - 1322

- 18 L.J.SCHMAUCH - R.A.DINERSTEIN - N.H.RAY - Nature 1959
183 - 4662 - 673

- 19 R.F.WALLS - W.J.BAKER - T.L.ZINN - J.F.COMBS - Ann. N.Y.
Acad. Sci. 1959 - 72 - Art. 13 - 739

- 20 B.CHUNDELA - J.JANAK - From the programme of the section G.C.
at the 3^{éd} conférence on analytical chemistry - Prague September 1959

- 21 R.VILLALOBOS - R.O. BRACE - T.JOHNS - G.C. Instr. Soc. Am.
Symposium June 1959 ed H.J.Noebels R.F.Wall Brenner published
by Academic Press 1961 - 39 - 54

- 22 Deutsche erdol A.K.T.G.E.S. B.P. 1959 - n° 812.538

- 23 W.D.MACKINTOSH - O.A.MILLER and L.J. CORNETT - The routine
determination of biphenyl o,m,p terphenyl in OCDRE type coolants
by G.C. (rapport privé)

- 1 H.W.HABGOOD - W.E.HARRIS - Anal. Chem. 1960 - 32 - 4 - 450
- 2 S.D.NOGARE - W.E.LANGLOIS - Anal. Chem. 1960 - 32 - 7 - 767
- 3 W.GERRARD - S.J.HAWKES - E.F.MOONEY - G.C. 1960 - Edimburgh symposium June 1960 ed R.P.Scott published by Butterworths
- 4 ANON - Chem. Eng. News 1960 - 38 - 16 - 114
- 5 J.A.COOPER - R.CANTER - F.L.ESTES - J.H.GAST - J.Chromatog. 1960 - 3 - 87
- 6 N.NICOLAIDES - J.Chromatog. 190 - 4 - 496
- 7 ANON - C.T.R.A. - Rev. 1960 - 21 - 1 - 67
- 8 C.HISHTA - J.P.MESSERLY - R.F.RESCHKE - D.H.FREDERICKS - W.D.COOKE - Anal. Chem. 1960 - 32 - 7 - 880
- 9 C.HISHTA - J.P.MESSERLY - R.F.RESCHKE - Anal. Chem. 1960 - 32 - 13 - 1730
- 10 T.WRBASKI - R.J.CVETANOVIC - Can. J. Chem. 1960 - 38 - 1063
- 11 ANON - Chem. Age. London 1960 - 83 - 2122 - 450
- 12 J.F.ELLIS - C.W.FORREST - P.L.ALLEN - Anal.Chim.Acta 1960-22-27
- 13 G.IVESON - U.K.Atomic energy authority report - P.G.1960 - 82 (C.A.) 23 pp

- 14 G. IVESON - A. G. HAMLIN - G. C. 1960 ed R. P. W. Scott published by Butterworths 1960 - 333
- 15 J. M. VERGNAUD - Thèse n° 47 - Dijon 1960 - 13
- 16 D. D. DEFORD - B. O. AYERS- R. J. LOYD - Anal. Chem. 1960
32 - 12 - 1711
- 17 T. HARUKI - Bunschi Kagaku 1960 - 9 - 865
- 18 R. A. BERNHARD - Nature 1960 - 185 - 4709 - 311
- 19 J. FRANC - Collection Czech Chem Commun 1960 - 25 - 1573
- 20 D. D. AKAIB - Anal. Chem. 1960 - 32 - 9 - 1107
- 21 A. A. CARLSTROM - C. F. SPENCER - J. F. JOHNSON - Anal.
Chem. 1960 - 32 - 8 - 1056
- 22 F. T. EGGERTSEN - S. GROENNINGS - J. J. HOLST - Anal. Chem.
1960 - 32 (8) 904
- 23 H. D. LE ROSEN - Anal. Chem. 1960 - 32 - 3 - 444

1961

- 1 ANON - Chem. Eng. News 1961 - 39 - 946

- 2 M.G.BECK - R.L.FALCY - C.E.BERMETT - Progress in industrial G.C.
volume I - 97 - 124 - ed. Szymanski published by Plenum Press inc 1961
- 3 E.M.EMERY - W.E.KOERNER - Anal. Chem. 1961 - 33 - 4 - 523
- 4 ANON - Press and Development for industry 1961 - 2 - 54
- 5 R.W.WILKINSON - J.A.WINTER - U.K. atomic energy authority
Memorandum A.E.R.E. M.820 - 1961
- 6 A.J.MOFFAT - P.W.SALOMON - U.S. atomic energy comm. Rept.
I.D.O. 1961 - 16 - 732
- 7 L.J.WOOD - J.Appl. Chem. (London) 1961 - 11 - 4 - 130
- 8 R.J.ANDERSON - Progress in industrial G.C. - Volume I - 73 - 95
- 9 V.VASILESCU - fette sufen, Anstrichmittel 1961 - 63 - 2 - 132
- 10 E.J.LEVY - R.R.DOYLE - R.A.BROWNE - J. CHROMATOGR. - Anal.
Chem. 1961 - 33 - 6 - 698
- 11 J.M.SWEETING - J.F.K. WILSHIRE - J.Chromatog. 1961 - 6 - 385
- 12 P.FERRERO - Chimia 1961 - 15 - 338 - J. Appl. Chem. (London) 1961
10 - 11
- 13 C.T.COWAN - J.M.HARTWELL - Nature 1961 - 190 - 712

- 14 J.VAN RYSELBERGE - M.VAN DER STRIGHT - Nature 1961 - 193 - 1281
- 15 P.CHOVIN - Bull. Soc. Chim. France 1961 - 3 - 447
- 16 G.J.FIELD - H.WATTS - Nature 1961 - 192 - 4809 - 1277
- 17 P.CHOVIN - Bull. Soc. Chim. France 1961 - 5 - 875
- 18 J.M.VERGNAUD - J.L.TRILLET - Société PROGIL - Brevet Français 15-6 - 1961 n° 1.299.684
- 19 B.L.TARMY - W.BARTOK - P.J.LUCCHESI - Ind. Eng. Chem. 1961 - 53 - 147
- 20 A.V.JOGANSEN - G.T.LEVCHENKO - USSR Patent 1961 - n° 135.688
- 21 S.S.PORTER - J.F.JOHNSON - Anal. Chem. 1961 - 33-8 - 1129
- 22 W.J.BAKER - T.L.ZINN - Control eng. 1961 - 8 (1) 77

1 9 6 2

- 1 B.O.AYERS - US patent 1962 - n° 3.062.039
- 2 ANON - Oil gas J. 1962 - 60 - 23 - 189
- 3 ANON - Control eng. 1962 - 9 - 3 - 136

- 4 ANON - Chem. eng. News 1962 - 40 - 14 - 73

- 5 C.B.EUSTON - A.J.MARTIN - A.D.268.700 Contact A.A.33 616
7160 - Proj. 7360 - WADD T2 61 - 176 - US Govt reports 1962 -
37 - 5 - 119

- 6 ANON - Chem. eng. News 1962 - 40 - 36 - 54

- 7 J.M.VERGNAUD - Bull. Soc. Chim. France 1962 - 10 - 1914

- 8 ANON - Research and Development for industry n° 13 - Sept. 1962 -
51

- 9 N.A.MALAFEEV - I.P.YUDINA - N.M.ZHAVARANKOV - Russian
Chem. Reviews 1962 - 31 (6) 361

- 10 W.GRAHAM - Chem. and Ind. London 1962 - 34 - 1533

- 11 N.NARASIMHACHARI - E.VON.RUDLOFF - Can. J. Chem. 1962
40 - 1123

- 12 D.C.GUTSCHE - C.W.ARMBRUSTER - tetrahedron letters 1962 - 26 -
1297

- 13 J.BOCKE - N.G.PARKE - G.C.Instr. Soc. Am.Symposium June 1961
ed N.Brenner, J.E.Callear, N.D.Weiss publ. by Academic Press
1962 - 449

- 14 D.H.FREDERICK - dissert. Abstr. 1962 - 22 - 2563
- 15 J.W.ASHLEY - C.N.REILLEY - P.HURWITS - L.B.ROGERS -
Anal. Chem. 1962 - 34 - 12 - 1537
- 16 S.P. ZHDANOV - A.V.KISELEV - V.I.KALMANOWSKII -
M.M.FIKS - Ya.I.YASHIN - Gas kromatog. Akad. Nauk. SSSR
Tr, Vtoroi Vses, Kouf, Moscow 1962 - 61 - 8
- 17 M.I.DEMENTERA - D.P.DOBYCHIN - V.E.SHEFTER - gas kromatog.
Akad. Nauk. SSSR Tr. Vtoroi, Vses, Kouf, Moscow 1962 - 227
- 18 D.P.DOBYCHIN - N.V.PORSHNEVA - N.M.TURKELTAUB -
gas kromatog. Akad. Nauk. SSSR, Tr, Vtoroi, Vses, Kouf,
Moscow 1962 - 69
- 19 J.C.GIDDINGS - K.L.MALLIK - M.EICKELBERGER - Anal. Chem.
1962 - 34 - 8 - 1026
- 20 S.S.BLECHAREZYK - Dissert. Abstr. 1962 - 22 (12 Part I) 4169
- 21 ANON - Chem. Eng. News 1962 - 40 - 14 - 54
- 22 J.G.BERGMANN - R.L.MARTIN - Anal. Chem. 1962 - 34 (8) 911
- 23 A.PREVOT - Bull. Soc. Chim. France - 1962 - 3 - 667
- 24 L.DE MOURGUES - V.ROCHNA - Bull. Soc. Chim. France - 1962
4 - 729

XVIII

- 25 D.H.DESTY - A.GOLDUP - G.H.LUCKHURST - W.T.SWANTON -
G.C. 1962 - Hamburg Symposium June 1962 - ed M. Van Swaay -
Publ. by Butterworths 1963
- 26 H.A.SZYMANSKI - J.KOLB - J.KUCZKOWSKI - Lecture on G.C.
1962 ed H.A. Szymanski, pub. by Plenum Press 1963 - 53
- 27 J.C.GIDDINGS - Anal. Chem. 1962 - 34 - 3 - 314
- 28 S.VALUSSI - G.COFLERI - Riv. Ital. Sostanze Grasse 1962 - 39 -
617
- 29 ANON - Oil gas J. 1962 - 60 - 21 - 181 Portable G.C.
- 30 R.L.MARTIN - Anal. Chem. 1962 - 34 - 81 - 896
- 31 C.J.CVEJANOVICH - Anal. Chem. 1962 - 34 - 6 - 654

1963

- 1 ANON - Chem. Eng. News 1962 - 40 - 14 - 50
- 2 C.HISTA - J.BOMSTEIN - Anal. Chem. 1963 - 35 - 1 - 65
- 3 H.V.CARTER - Nature 1963 - 197 - 4868

- 4 V.A.SOKALOV - G.N.SEL'YANOVA - V.S.KRUGLIKOVA -
Y.V.MEL'AIKOVA - Razdelenie i analiz uglevodorodny k.h
gazov - Akad. Nauk. SSSR - inst. Nefteklim Sinteza Sb -
Statei - 1963 - 176
- 5 W.LIJINSKY - I.DOMSKY - G.MASON - H.Y.RAMAH -
T.SAFAVI - Anal. Chem. 1963 - 35 - 8 - 952
- 6 R.A.DEWAR - V.E.MAIER - J.Chromatog. 1963 - 11 - 295
- 7 J.V.MORTIMER - P.L.GENT - Nature 1963 - 194 - 789
- 8 C.A.BLAKE - Anal. Chem. 1963 - 35 (11) 1759
- 9 S.F.SPENCER - Anal. Chem. 1963 - 35 - 4 - 592
- 10 J.M.VERGNAUD - E.DEGEORGES - J.NORMAND - Bull. Soc.
Chim. France - 1963 - 2295
- 11 J.M.VERGNAUD - Bull. Soc. Chim. France - 1963 - 6 - 1217
- 12 D.D.DEFORD - R.J.LOYD - B.O.AYERS - Anal. Chem. 1963 -
35 (4) 426
- 13 D.C.LOCKE - W.W.BRANDT - G.C.Instr. Soc. Am. Symposium
June 1963 ed. L.Fowler, publ. by Academic Press 1963 - 33
- 14 P.F.VARADI - K.ETTRE - Anal. Chem. 1963 - 35 (3) 410

- 15 J.M.VERGNAUD - Bull. Soc. Chim. France 1963 - 2163
- 16 R.O.HELLYER - KREYZER - J.Chromatog. 1963 - 10 - 314
- 17 G.R.NUSS - G.C. instr. Soc. Am. Symposium June 1963 -
L.Fowler, publ. by Academic Press 1963 - 119
- 18 R.VILLALOBOS - G.S.TURNER -G.C.instr. Soc. Am. Symposium
1963 - ed. L.Fowler publ. by Academic Press 1963 - 105
- 19 A.F.ANISIMOW - I.M.BOGDANOWSKI - M.S.VIGDERGAUZ -
K.A.GOL'BERT - USSR Patent 1963 n° 159.687
- 20 E.R.FETT - Anal. Chem. 1963 - 35 (3) 419

1 9 6 4

- 1 S.K.KRASHENINNIKOV - V.S.SHIFMAN - Z.I.KAZAKOVA -
Byul Tekhn. Chrom. inform. gas Nauk inled instr. Nauchun,
tekhn. inform. 1964 - 7 - 41
- 2 W.W.WESH - tid 17508 office of technical services dept. of commerce
Washington
- 3 P.W.SALOMON - Anal. Chem. 1964 - 36 - 476
- 4 I.HALASZ - C.HORWATH - Anal. Chem. 1964 - 36 - 1178

- 5 I. HALASZ - C. HORWATH - Anal. Chem. 1964 - 36 - 2226
- 6 A. V. KISELEV - I. I. JASCHIN - S. P. ZHDANOV - Abh. Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 - 6 - 125
- 7 P. CHOVIN - Bull. Soc. Chim. France - 1964 - 8 - 1800
- 8 I. A. FOWLIS - R. S. MAGGS - T. E. YOUNG - Nature 1964 - 201 605
- 9 J. C. GIDDINGS - Anal. Chem. 1964 - 36 - (4) 741
- 10 J. C. STERNBERG - Anal. Chem. 1964 - 36 (4) 921
- 11 J. C. STERNBERG - R. E. POULSON - Anal. Chem. 1964 - 36 (1) 58
- 12 J. M. VERGNAUD - E. DEGEORGES - J. NORMAND - Bull. Soc. Chim. France 1964 - 2549
- 13 J. M. VERGNAUD - Bull. Soc. Chim. France - 1964 - 8 - 1904
- 14 T. B. ROONEY - W. AZNAVOURIAN - Anal. Chem. 1964 - 36 - 11 - 2112
- 15 N. COSTA - J. T. KOFFER - J. Chromatog. 1964 - 15 - 301
- 16 D. W. S. EVANS - Analyst. 1964 - 89 - 295

- 17 ANON - Chem. Eng. News 1964 - 42 - 22 - 39
- 18 C.C.NETO - J.W.DE ALANCAR - J.T.KOEFFER - Anais. Acad. Brasil - Ciencias - 1964 - 36 - 115
- 19 D.C.LOCKE - C.E.MELVAN - Anal. Chem. 1964 - 36 - 12 - 2234
- 20 D.J.Mc EWEN - Anal. Chem. 1964 - 36 - 2 - 279
- 21 BECKMAN INSTRUMENTS INC. - Ger. P. N° 1.184.529
31 Déc. 1964

1965

- 1 Ya V.MULYARSKII - Zavodsk. Lab. 1965 - 3 - 17 - 129
- 2 L.G.SANCHEZ - Anales Real. Soc. Espan. Fiz. Quim. Ler B
1965 - 61 - 5 - 771
- 3 J.VESSMAN - Acta. Pharm. Suecica - 1965 - 2 - 2 - 73
- 4 K.M.VAISBERG - I.I.SHABALIN - Z.A.KRUGLOV - M.A.SHMELEVA
L.P.PETROVA - Khim. Tekhnal. Tapliv i Masel 1965 - 10 - 9 - 53
- 5 P.STRNAD - Collection Czech. Chem. Commun. 1965 - 30 - 6 -
2132
- 6 G.GUIOCHON - Bull. Soc. Chim. France 1965 - 11 - 3420

- 7 H.KNOEZINGER - H.SPANNEIMER - Z.Physik Chem. 1965 - 45 - 1/2 117
- 8 P.D. SCHETTLER - J.C.GIDDINGS - Anal. Chem. 1965 - 37 - 7 - 835
- 9 T.KAMBARA - J. Chromatog. 1965 - 19 - 478
- 10 J.M.HARPER - E.G.HAMMOND - Anal. Chem. 1965 - 37 - 4 - 490
- 11 E.D.SMITH - J.M.DATHOUT - J. Gas chromatog. 1965 - 3 - 11 368
- 12 J.M.VERGNAUD - J. Chromatog. 1965 - 19 - 495
- 13 G.G.SHESHENINA - A.N.KOROL - Z.H.Pital Khim. 1965 38 - 7 - 1624
- 14 L.MAZOR - J.BALLA - J.TAKACS - J.Chromatog. 1965 - 20, 221
- 15 H.G.STRUPPE - BER.BUNSENGER - Physik. Chem. 1965 - 69 - 833
- 16 ANON - Chem. Eng. News - 1965 - 43 - 40
- 17 A.ZLATAKIS - D.C.FENIMORE - J.Gas Chromatog. 1965 - 3 - 75

- 18 D.F.JOHNSON - D.FRANCOIS - G.C.RIGGLE - C.J.RAMSDEN -
ann. N.Y. Acad. Sci. 1965 - 130 - 2 - 792
- 19 R.H.LOCKER - J. Chromatog. 1965 - 19 - 2 - 431
- 20 T.H.ROSETT - J.Chromatog. 1965 - 18 - 3 - 498 - 10730 h
- 21 D.R.DEANS - J. Chromatog. 1965 - 18 - 3 - 477
- 22 C.E.HEDRICK - Dissertation abstracts 1965 - 25 - 10 - 5523
- 23 PERKIN-ELMER CORP. - B.P. n° 295.426 - 26 Avril 1965
- 24 KENJU - WATANABE - J. Nucl. Sci. technol. Tokyo 1965 - 2 -
3 - 112

1 9 6 6

- 1 W.E. HARRIS - H.W.HABGOOD - J. of gas Chrom. 1966 - 4 -
4 - 144
- 2 J.M.VERGNAUD - J. of chromatog. (en cours d'impression)
- 3 T.KAMBARA - K.OHZEKI - J. of chromatog. 1966 - 21 - 383
- 4 A.B.LITTLE WOOD - Anal. Chem. 1966 - 38 (1) 2
- 5 S.DAL.NO Gare and R.S.JUVETT - Anal. Chem. 1966 -
38 - 5 - 61R

- 6 J.M.VERGNAUD - Conférence Société de Chimie Industrielle
9 Novembre 1966
- 7 J.M.VERGNAUD - Chimie Analytique (en cours d'impression).

TABLE DES MATIERES

=====

	<u>Pages</u>
Introduction	1
 Première Partie -	
Chromatographie classique et problèmes du choix des solvants	5
 I - Chromatographie classique à haute température	9
I-1 Chromatographie à haute température	9
I-2 Problèmes du choix des phases stationnaires	14
I-3 Applications de la chromatographie à haute température	20
 II - Chromatographie classique à moyenne température de constituants doués d'un point d'ébullition élevé	33
II-1 Chromatographie avec les colonnes capillaires	34
II-2 Chromatographie à haute température avec les billes de verre faiblement imprégnées	39
 III - Chromatographie classique à basse température	61
III-1 Généralités	61
III-2 Chromatographie des gaz corrosifs	62

Seconde Partie -

Théories générales de la séparation chromatographique et de la propagation du gaz vecteur	73
---	----

I - Théories générales	75
I-1 Introduction générale	75
I-2 Théories de la chromatographie idéale	80
I-3 Chromatographie non-idéale linéaire : théorie des plateaux	85
I-4 Séparation de deux pics en chromatographie	92
I-5 Théorie de Van Deemter	96
I-6 Etude de la propagation du gaz vecteur dans la colonne	104
I-7 Applications des résultats obtenus par les théories	112
II - Partie expérimentale	119
II-1 Influence du gaz vecteur	120
II-2 Influence des dimensions de la colonne et du support	134
II-3 Influence du soluté	144
II-4 Influence du solvant en chromatographie en phase gazeuse	154

Troisième Partie -

Chromatographie avec variation de débit et chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing)	167
---	-----

I - Introduction générale	169
---------------------------	-----

II - Etude de la chromatographie avec variation de débit du gaz vecteur	175
II-1 Théorie de la chromatographie avec variation de débit	177
II-2 Description de l'appareillage utilisé pour la chromatographie avec variation de débit	199
II-3 Etude expérimentale de la chromatographie avec variation de débit	200
II-4 Intérêt de l'emploi de la chromatographie avec variation de débit	217
III - Chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing)	221
III-1 Théorie de la chromatographie avec inversion du gaz vecteur	222
III-2 Description de l'appareillage pour la chromatographie avec inversion du gaz vecteur	238
III-3 Etude expérimentale de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur	241
III-4 Conclusion sur l'utilisation de la chromatographie avec inversion du sens du gaz	260
Conclusions	267

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DE LA FLUIDISATION
DE LITS CATALYTIQUES
ET LEURS PROPRIETES

Vu :

Les Membres du Jury,

M. M. PRETTRE
MM. P. CHOVIN
R. DEGAIN
J. E. GERMAIN
J. C. MERLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer : N° 419
Lyon, le 9 Janvier 1967.

Le Recteur,

P. LOUIS

